

DE BEPALING VAN DEN KALKTOESTAND  
(VERZADIGINGSTOESTAND) VAN KLEIGRONDEN,

DOOR

J. G. MASCHHAUPT EN J. TEN HAVE.

(Ingezonden 18 April 1934.)

Toen, ruim tien jaar geleden, de landbouwers op de klei bij het Rijkslandbouwproefstation te Groningen grondmonsters begonnen in te zenden om, zooals reeds voor de zandgronden geschiedde, ingelicht te worden omtrent den „kalktoestand” hunner gronden, ontstond meteen de behoefte aan een eenvoudige methode om zich snel een oordeel te kunnen vormen over den graad van verzadiging van het ingezonden grondmonster.

De keuze viel op de methode HUTCHINSON-MAC LENNAN <sup>1)</sup>. Behalve dat deze methode eenvoudig en voor massawerk geschikt was, had zij bovendien dit aantrekkelijke, dat ze eenigermate nabootst, hetgeen er ook onder natuurlijke omstandigheden op het veld gebeurt, als de grond nog  $\text{CaCO}_3$  bevat of als men er een kalkbemesting opbrengt. De klei en humus nemen nl., tenzij zij geheel verzadigd zijn, de kalk op uit de in den grond gevormde Ca-bicarbonaat-oplossing. Hetzelfde gebeurt bij de genoemde methode. Bij deze methode immers wordt de grond in een bepaalde verhouding met een Ca-bicarbonaat-oplossing van bekende sterkte samengebracht terwijl, als het evenwicht zich heeft ingesteld, door titratie bepaald wordt, hoeveel CaO door den grond uit de oplossing werd vastgelegd.

Een onzer <sup>2)</sup> heeft het vorige jaar de methode HUTCHINSON en de daarop gebaseerde berekening van den „kalktoestand” aan een nadere beschouwing onderworpen en de bezwaren, welke deze methode aankleven, uiteengezet.

Deze bezwaren komen, voor zoover het de methode-HUTCHINSON betreft, hierop neer, dat zich bij het samenbrengen van grond en Ca-bicarbonaat-oplossing een evenwicht instelt, dat afhankelijk is van de eindconcentratie der oplossing terwijl deze eindconcentratie niet bij alle bepalingen dezelfde is, daar zij afhangt van de hoeveelheid kalkbindende stoffen in den grond aanwezig en van den verzadigingstoestand van deze stoffen. Men brengt nl. steeds een bepaalde hoeveelheid grond met een bepaald volume der calciumbicarbonaat-oplossing te zamen. Naarmate de te onderzoeken grond rijker is aan

<sup>1)</sup> *Journ. of Agr. Sc.*, Vol. VII, 1915—1916, blz. 91.

<sup>2)</sup> J. G. MASCHHAUPT. Enkele beschouwingen over de door het Rijkslandbouwproefstation te Groningen toegepaste methode ter bepaling van den kalktoestand van kleigronden. *Landbouwkundig Tijdschrift*, 1932, Jaargang 44.

(kalkbindende) klei en humus en naarmate bij gelijk klei-humusgehalte deze bestanddeelen van den grond armer aan basen (kalk) zijn, zal er meer kalk aan de calciumbicarbonaat-oplossing onttrokken worden en de grond dus tenslotte met een kalkarmere oplossing in aanraking zijn, hetgeen tengevolge zal hebben, dat zich een evenwicht instelt waarbij de grond (klei-humus) minder volledig met kalk verzadigd zal zijn dan bij een grond die, tengevolge van een lager gehalte aan klei en humus of van een grooteren basenrijkdom der klei en humus, minder kalk aan de oplossing onttrok. Dit bezwaar doet zich trouwens ook gevoelen bij alle andere overeenkomstige methoden ter bepaling van den verzadigingsgraad van den grond. De uitkomsten bij verschillende grondmonsters verkregen, zijn dus onderling niet zuiver te vergelijken, des te minder naar mate de samenstelling der grondmonsters (klei- en humusgehalte, verzadigingsgraad) grootere verschillen vertoont.

Grooter nog zijn de bezwaren tegen de *berekening* van het kalktoestands-cijfer. Dit cijfer betreft de hoeveelheid  $\text{CaO}$ , welke bij de methode-HUTCHINSON werd vastgelegd, op de hoeveelheid klei en humus in den grond aanwezig, op het basenbindend complex dus. Nu is het echter niet mogelijk om de hoeveelheid kalkbindende anorganische materie in den grond te bepalen en het is nog de vraag, of deze materie in alle kleigronden wel hetzelfde kalk-(basen-)bindend vermogen bezit. Het als kalkbindende anorganische stof aannemen van de deeltjes  $< 20 \mu$ , — zooals tot nu toe geschiedt —, is slechts een zeer ruwe benadering, daar deze deeltjes voor een belangrijk, en bij verschillende gronden vermoedelijk wisselend deel uit mineraalfragmenten bestaan, die geen of slechts weinig  $\text{Ca}$  binden.

Dergelijke bezwaren bestaan ook ten aanzien van den „humus”, terwijl ten slotte omtrent de verhouding tusschen de hoeveelheid  $\text{CaO}$ , welke door „klei” en die, welke door een gelijke hoeveelheid „humus” gebonden kan worden, steeds onzekerheid bestaat. Deze verhouding zou men voor elken grond afzonderlijk moeten kennen om den humus tot klei of de klei tot humus te kunnen herleiden en dus de hoeveelheid door den grond gebonden kalk te kunnen omrekenen op het basenbindende complex „klei-humus”. Benaderend wordt door ons voor alle klei-houdende gronden aangenomen, dat 4 gewichtsdeelen „klei” (deeltjes  $< 20 \mu$ ) hetzelfde kalkbindend vermogen bezitten als één deel humus.

Verder zij hier verwezen naar de uitvoeriger beschouwingen in het vermelde artikel in het Landbouwkundig Tijdschrift. Wij kwamen tenslotte in dit opstel tot de conclusie dat de naar voren gebrachte bezwaren slechts te omzeilen waren door bij de kalktoestandsbepaling geheel van koers te veranderen en den weg te volgen, welke door HISSINK werd aangewezen bij het invoeren van het begrip: *verzadigingstoestand van den grond*. Hieronder ver-

staat HISSINK de verhouding tusschen de hoeveelheid adsorptief gebonden basen, welke in den grond aanwezig is (S) en de hoeveelheid basen, welke de grond in den toestand van verzadiging binden kan (T), beide grootheden uitgedrukt in aequivalenten. De verzadigingstoestand, uitgedrukt in procenten van den toestand van volledige verzadiging, is dus:

$$V = 100 \frac{S}{T}$$

Men heeft nu niets meer te maken met het klei- en humusgehalte van den grond en de daaraan verbonden bezwaren. Voor de karakteriseering van den grond blijven deze grootheden hare waarde behouden, maar voor de berekening van den verzadigings- of kalktoestand zijn ze niet meer noodig.

In ons vorig artikel hebben wij enkele bezwaren naar voren gebracht, zoo wel met betrekking tot de door HISSINK aangegeven methode ter bepaling van de adsorptief gebonden basen (S) als tot den door hem ter vergelijking gekozen toestand van verzadiging, bepaald door behandeling van den grond met  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ . Wat het laatste punt betreft, zoo kwamen wij tot de conclusie, dat de meest logische oplossing deze is, dat men den toestand van verzadiging, waarin een grond verkeert, vergelijkt met dien van denzelfden grond als deze onder natuurlijke omstandigheden met basen (kalk) verzadigd is.

Al onze kleigronden, rivier- zoowel als zeeklei, zijn in den jeugdtoestand rijk aan  $\text{CaCO}_3$ . De klei en humus zijn in dien toestand dus voortdurend in aanraking met een overmaat  $\text{CaCO}_3$  en met een calciumbicarbonaat-houdende bodemoplossing. Er zal zich dus een zeker evenwicht instellen en dit evenwicht zal zich, zoolang er nog een ruime voorraad zeer fijn verdeeld  $\text{CaCO}_3$  aanwezig is, niet wijzigen. Deze evenwichtstoestand willen wij nu ter vergelijking kiezen bij de bepaling van den graad van verzadiging onzer kleigronden.

In principe is het natuurlijk onverschillig welk vergelykingsvlak men aanneemt als men maar bij elke bepaling, die men uitvoert, hetzelfde vlak bereikt. Maar al is de keuze van het vergelykingsvlak theoretisch beschouwd van geen gewicht, voor de aanschouwelijkheid is het toch niet onverschillig, welk vlak men kiest. Het is, zij het ook geen principieel bezwaar dan toch zeker een bezwaar, dat de door HISSINK ter vergelijking gekozen verzadigingstoestand, bepaald door behandeling van den grond met  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , voor onze kleigronden geen reële beteekenis heeft: onze kleigronden kunnen onder natuurlijke omstandigheden nimmer zooveel basen binden <sup>1)</sup>. Dit blijkt ten duidelijkste hieruit, dat HISSINK bij jonge, aan  $\text{CaCO}_3$  nog rijke kleigronden, die ongetwijfeld met kalk verzadigd zijn, voor zoover dit onder de natuurlijke omstandigheden, waaronder deze gronden verkeerden, mogelijk is, V-waarden vindt, die onder

<sup>1)</sup> Zie ook: KAPPEN, *Bodenazidität*, 1929, blz. 173 onder.

60 liggen, hetgeen dus zeggen wil, dat deze gronden nog geen 60 % van de hoeveelheid basen bevatten, welke zij in den door HISSINK ter vergelijking aangenomen toestand van verzadiging adsorptief gebonden houden. Bij het door ons aangenomen principe moeten dergelijke jonge kleigronden een V-waarde aanwijzen van 100, zij zijn onder natuurlijke omstandigheden voor 100 % verzadigd. Daalt het V-cijfer onder 100 dan wil dit zeggen, dat de grond niet meer verzadigd is. Vindt men  $V = 50$  dan wil dit zeggen, dat de grond nog slechts de helft der hoeveelheid basen bevat, die hij in den jeugdtoestand gebonden hield <sup>1)</sup>.

Het denkbeeld om den natuurlijke verzadigingstoestand als basis van vergelijking te kiezen is niet nieuw. HISSINK stelde zich in 1926 <sup>2)</sup> reeds de vraag, hoeveel CaO de grond *onder natuurlijke omstandigheden* als kleihumuskalk kan opnemen (potentiele adsorptie). Ook KAPPEN <sup>3)</sup> wijst er in zijn bespreking der methode HISSINK ter bepaling van T op, dat het „naturgemäßer würde sein, den Boden nicht weiter zu sättigen, als es die unter humiden Verhältnissen auftretende alkalische Höchstreaktion von etwa 8,5 pH verlangt”. Op een andere plaats <sup>4)</sup> zegt KAPPEN, als aanbeveling van de methode van GEHRING: „Sie führt zu einer Sättigung des Bodens, wie sie etwa nach zusatz einer überschüssigen Menge von  $\text{CaCO}_3$  ebenfalls gefunden werden würde entspricht also noch am ersten einigermaßen natürlichen Bedingungen”.

Onlangs heeft RICE WILLIAMS zich zeer duidelijk uitgesproken voor het betrekken van den graad van verzadiging van een kleigrond op den natuurlijke verzadigingstoestand van den grond en wel in zijn publicatie getiteld: „The contribution of clay and organic matter in the base exchange capacity of soils” <sup>5)</sup>.

Onder „the base exchange capacity” verstaat WILLIAMS: „the exchangeable base-content of soils which have been in contact with excess of calcium carbonate for such a long period of time that *maximum saturation under field conditions* may be assumed to have been attained”. WILLIAMS wijst er op, dat de onoplosbaarheid van het  $\text{CaCO}_3$  en de geringe snelheid, waarmede het evenwicht tusschen  $\text{CaCO}_3$  en den grond zich instelt, heeft geleid tot de uitwerking van verschillende empirische methoden ter bepaling van den graad van verzadiging en van de kalkbehoefte. Deze methoden zijn van groote waarde om

<sup>1)</sup> Uit het vervolg zal blijken, dat deze definitie van  $V = 50$  niet geheel juist is, daar het onderzoek van vele Dollardkleimonsters van verschillende ouderdom uitwees, dat de adsorptie-capaciteit van deze kleigronden met het verouderen afneemt.

<sup>2)</sup> *Verslagen van Landbouwkundige Onderzoekingen der Rijkslandbouwproefstations* N°. XXXI, 1926, 207.

<sup>3)</sup> *Die Bodenazidität*, 1929, 173.

<sup>4)</sup> Idem, blz. 177.

<sup>5)</sup> *Journ. of Agric. Sc.*, Vol. 22, 1932, 845.

het karakter van het kolloidale complex te leeren kennen maar, laat WILLIAMS dan volgen: „it is the behaviour in the field of soils in contact with  $\text{CaCO}_3$  — the natural saturating agent — that gives investigators the natural criterion of base saturation”.

Wij willen hier nog even mededeelen, welken weg WILLIAMS inslaat om de „base exchange capacity” van een kleigrond te leeren kennen, nu hij van meening is, — ten onrechte, zooals we verderop zullen zien —, dat de reactie tusschen een onverzadigden kleigrond en  $\text{CaCO}_3$  zóó langzaam verloopt, dat de bepaling langs dezen weg feitelijk is afgesloten.

WILLIAMS bepaalt nu in gronden, die van nature nog rijk zijn aan  $\text{CaCO}_3$  of door bekalking in voorafgaande jaren een ruime overmaat  $\text{CaCO}_3$  bevatten en waarbij dus, naar men mag aannemen „the maximum saturation under fieldconditions” bereikt is, de uitwisselbare basen B of, volgens de notatie van HISSINK S, in dit geval, waar men te maken heeft met volkomen verzadigde gronden, overeenkomende met T. Verder bepaalt hij de „klei” (fracties I en II volgens de internationale methode) aangeduid door K en de koolstof (C) uit den humus en vindt nu volgens een niet nader door hem aangegeven grafische methode, dat er tusschen deze grootheden de volgende betrekking bestaat:

$$B = 0,57 K + 6,3 C.$$

Hoe aanlokkelijk het ook moge schijnen de waarde voor B, dat is onze T-waarde, te kunnen berekenen inplaats van haar in het laboratorium te bepalen, zoodat men met een S-bepaling kan volstaan, zoo moeten wij er toch op wijzen, dat zich hier ten aanzien van de klei (K) en van den humus (inplaats van het koolstofgehalte van den humus kan men natuurlijk ook het humusgehalte zelf in de formule invoeren) weer dezelfde moeilijkheden voordoen, waarop wij boven wezen en die nader uiteengezet werden in onze publicatie in het *Landbouwkundig Tijdschrift* van het vorige jaar. De formule is slechts dan van algemeene toepassing indien het kalkbindendvermogen der deeltjes  $< 20 \mu$  en van den humus, zooals deze volgens de in gebruik zijnde methoden bepaald worden, bij alle gronden hetzelfde is. Dit nu is aan twijfel onderhevig en zou in ieder geval voor de verschillende grondsoorten vooraf dienen vastgesteld te worden.

Al behoeven wij door het vinden van een voor massa-onderzoek bruikbare methode ter bepaling van T onze toevlucht niet meer te zoeken in een benaderende formule, die toch elk oogenblik de vraag doet rijzen, of ze in een bepaald geval wel van toepassing is, zoo moet het denkbeeld om een dergelijke formule op te stellen voor Nederlandsche kleigronden, resp. afzonderlijke formules voor de verschillende typen van kleigronden, toch niet geheel verworpen

worden. Als we mettertijd beschikken over voldoende cijfers betreffende de S-waarde van verzadigde kleigronden van verschillende typen, dan zou het afleiden van de bedoelde formules zeker aanbeveling verdienen. Uit de resultaten zou blijken, in hoeverre het basenbindend vermogen van de „klei” (deeltjes  $< 20 \mu$ ) en van den humus, zooals deze bestanddeelen door ons bepaald worden, voor de verschillende kleigronden hetzelfde is.

Besparing van werk zou het gebruik van een formule — gesteld dat hare algemeene toepasselijkheid zou blijken — niet geven, omdat weliswaar de T—S-bepaling zou komen te vervallen, maar de nauwkeurige klei- en humusbepaling zou gehandhaafd moeten blijven, terwijl deze beide laatste bepalingen bij uitvoering van de T—S-bepaling kunnen vervallen. Voor zoover de klei- en humusbepalingen voor karakteriseering van den grond nog noodig zouden zijn, zouden zij wellicht vereenvoudigd kunnen worden, daar voor dit doel een groote nauwkeurigheid niet noodzakelijk is.

Volledigheidshalve zij er hier op gewezen, dat nog enkele andere onderzoekers den verzadigingstoestand, welke intreedt bij samenbrengen van den grond met  $\text{CaCO}_3$ , beschouwd hebben als den toestand van volledige verzadiging. Wij noemen hier uit de latere jaren E. U. CROWTHEE en J. K. BASU (*The Journ. of Agric. Science*, Vol. 21, 1931, 689) en G. P. PERCIVAL (*Soil Science*, Vol. 32, 1931, 459).

### De bepaling van den verzadigingstoestand V

Om V te leeren kennen moet men bepalen:

- 1°. S, dat is de hoeveelheid der basen, welke in den grond adsorptief gebonden aanwezig zijn, uitgedrukt in milliaequivalenten (mE) per 100 g drogen grond;
- 2°. T—S, d. i. de hoeveelheid base, die nog door den grond gebonden zou moeten worden om den ter vergelijking aangenomen toestand van verzadiging te bereiken, eveneens uitgedrukt in mE per 100 g drogen grond.

De som van beide grootheden S en T—S geeft ons de waarde voor T, of het aantal mE basen per 100 g dat de grond in den bedoelden toestand van verzadiging gebonden houdt. De waarde van S, uitgedrukt in procenten van T, d. i. V, kan daarna berekend worden.

### De bepaling van T-S.

Toen wij enkele jaren geleden met onderzoekingen in deze richting begonnen, meenden wij, dat het brengen van een grond in den bedoelden natuurlijken

toestand van verzadiging, waarbij slechts gebruik gemaakt wordt van processen die ook in den natuurlijke bouwgrond plaats grijpen, veel tijd zou vorderen, zoodat het praktisch niet uitvoerbaar zou zijn bij elk te onderzoeken monster zich de beoogde evenwichtstoestand langs natuurlijke weg te laten instellen om vervolgens te bepalen, hoeveel kalk de grond hierbij zou hebben opgenomen. Wij dachten ons den gang van zaken aanvankelijk nu zoo, dat wij ten eerste zouden moeten trachten bij een beperkt aantal ten deele ontkalkte, dus oude kleigronden, den natuurlijke verzadigingstoestand te verwezenlijken, om dan vervolgens te trachten een vlugge, voor massaonderzoek geschikte methode te vinden, waarmede in korten tijd in het laboratorium ongeveer denzelfden verzadigingstoestand bereikt zou worden.

Om het eerst genoemde doel te bereiken werden bodemlooze glascylinders gevuld met oude tot zure reactie ontkalkte Dollardklei, die zorgvuldig met een ruime hoeveelheid  $\text{CaCO}_3$  resp.  $\text{Ca(OH)}_2$ , gemengd was. Deze cylinders werden buiten ingegraven, bezaaid en vervolgens aan de natuurlijke invloeden overgelaten.

Na resp. 5, 8, 17 en 35 maanden werden er cylinders uitgenomen en werd onderzocht, hoeveel kalk door den grond werd vastgelegd en in hoeverre een evenwichtstoestand was ingetreden. Bij den grond gemengd met  $\text{CaCO}_3$  bleek na 8 maanden en langer niet meer  $\text{CaO}$  te zijn vastgelegd dan na 5 maanden, zoodat na 5 maanden, misschien reeds eerder, blijkbaar een evenwicht was ingetreden.

De vermenging van den grond met kalk in den vorm van  $\text{Ca(OH)}_2$  had de vastlegging van een belangrijk grootere hoeveelheid  $\text{CaO}$  tengevolge. Deze hoeveelheid  $\text{CaO}$  verminderde van de 5de tot de 8ste maand echter aanmerkelijk; zij bedroeg toen echter en ook na 17 maanden, ja, zelfs na 3 jaar, nog ongeveer het dubbele van de hoeveelheid  $\text{CaO}$  uit  $\text{CaCO}_3$  vastgelegd.

Bij vermenging van een kleigrond met  $\text{Ca(OH)}_2$  wordt dus blijkbaar een hooger verzadigingstoestand bereikt dan met  $\text{CaCO}_3$ . Nadat de overmaat aan  $\text{Ca(OH)}_2$  in carbonaat is overgegaan, hetgeen zeer snel in den grond zal plaats hebben, zal de grond, blootgesteld aan den regen, weer  $\text{CaO}$  afstaan, totdat tenslotte, bij aanwezigheid van voldoende fijn verdeeld  $\text{CaCO}_3$ , dezelfde verzadigingstoestand zal intreden, als bij directe vermenging met  $\text{CaCO}_3$ . Bij deze proef was dit proces na 3 jaar echter nog niet zoover gevorderd <sup>1)</sup>.

Behalve deze proeven, waarbij de grond aan de atmosferische invloeden werd blootgesteld werden kleinere hoeveelheden grond met  $\text{CaCO}_3$  of  $\text{Ca(OH)}_2$

<sup>1)</sup> Het is de vraag, of bij bekalking van een stuk land het  $\text{CaO}$  als zoodanig wel noemenswaard op de klei en humus zal inwerken, vóór het  $\text{CaO}$  in  $\text{CaCO}_3$  is omgezet. Bij de proef werd een zeer groote overmaat  $\text{Ca(OH)}_2$  (44 gr  $\text{Ca(OH)}_2$  per kg luchtdroge grond) innig met den grond gemengd.

gemengd en na bevochtiging met water zoodanig in glazen cylindertjes gebracht dat luchtcirculatie door den grond mogelijk was. Deze cylindertjes met grond werden gedurende korteren of langeren tijd in een thermostaat bij temperaturen, wisselende tusschen 22 en 40° C. geplaatst, waarna bepaald werd, hoeveel kalk uit de koolzure kalk, resp.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , in de klei-humus was overgegaan. Deze proeven werden met vele variaties uitgevoerd. Niet alleen varieerden wij tijdsduur (enkele dagen tot meerdere weken) en temperatuur maar ook werd de grond met  $\text{CaCO}_3$  fijngewreven inplaats van hem eenvoudig droog daarmede te mengen. Het resultaat van deze proeven was, dat noch de tijd van inwerking noch de temperatuur noch het innig samenwrijven van grond en  $\text{CaCO}_3$  van merkbaren invloed is op de kalkbinding. Met  $\text{CaCO}_3$  worden goed reproduceerbare cijfers gevonden en deze stemmen bevredigend overeen met die, welke bij de proeven met den bebouwden grond in de buiten ingegraven cylindfers gevonden werden.

Ook bij de proeven in het laboratorium werden met  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  belangrijk hogere cijfers voor de kalkadsorptie gevonden.

Tegelijkertijd werden enkele bestaande methoden ter bepaling van den verzadigingsgraad van den grond in studie genomen, teneinde na te gaan, in hoeverre zij met de boven beschreven proeven overeenstemmende resultaten geven. Hierbij bleek, dat enkele methoden, nl. die van GEHRING WEHRMANN, de methode KAPPEN met Ca-acetaat en die met Na-acetaat wel zoodanig te wijzigen zijn, dat het eindpunt der reactie beter samenvalt met den verzadigingstoestand, welke zich instelt bij behandeling van den grond met  $\text{CaCO}_3$ . Ongewijzigd geeft de methode GEHRING hogere, de beide andere methoden lagere uitkomsten.

Nu bleek echter bij de proeven met  $\text{CaCO}_3$ , in tegenstelling met onze aanvankelijke verwachting, dat bij samenbrengen van grond en een overmaat  $\text{CaCO}_3$  in vochtigen toestand het evenwicht zich in korten tijd instelt, ook bij kamertemperatuur <sup>1)</sup>. Hiermede was het voornaamste bezwaar tegen toepassing dezer methode ter bepaling van T—S bij massa-onderzoek in het laboratorium vervallen.

Waar de zaken zoo stonden, was er voorloopig allerminst reden om naar een andere methode om te zien, omdat de  $\text{CaCO}_3$ -methode in tegenstelling met andere methoden, waarbij een zoutoplossing het reactiemiddel is, het groote voordeel heeft, dat zich steeds een zeer bepaald evenwicht instelt, dat niet afhankelijk is van de verhouding adsorbeerend complex: zoutoplossing en van den verzadigingstoestand van den grond, omdat het reactiemiddel, het  $\text{CaCO}_3$ , steeds in vasten vorm in overmaat aanwezig is. Dit laatste is een prin-

<sup>1)</sup> In de bijlage zijn de analysecijfers vermeld waaruit dit volgt.



cipieel voordeel der  $\text{CaCO}_3$ -methode waarop in het bijzonder de aandacht gevestigd moge worden.

Het onderzoek leidde tenslotte tot het volgende voorschrift voor de bepaling van T—S.

*Voorschrift.* 10—20 g grond (in den regel kan 20 g genomen worden), naar gelang van het gehalte aan adsorbeerende stoffen, klei en humus, in het te onderzoeken monster, worden in een wijdmondsch fleschje van 150  $\text{cm}^3$  inhoud vermengd met 400 mg zuiver  $\text{CaCO}_3$  van groote fijnheid en met water (12—18  $\text{cm}^3$ ) tot een dik papje aangeroerd. Na zorgvuldige menging met een glazen staafje, laat men een dag staan bij kamertemperatuur, roert om en laat nogmaals een dag staan. Daarna wordt het fleschje met den grond in een waterdroogstoof ( $\pm 98^\circ \text{C.}$ ) gedroogd. Het drogen is noodig teneinde gevormd bicarbonaat te ontleden; de temperatuur waarbij dit geschiedt is echter zonder invloed op de uitkomst <sup>1)</sup>.

Vervolgens wordt aan den grond  $\pm 20 \text{ cm}^3$  water toegevoegd en een buisje met ijsazijn ( $\pm 5 \text{ cm}^3$ ) of 25 %  $\text{HCl}$  ( $\pm 8 \text{ cm}^3$ ) in het fleschje gebracht <sup>2)</sup>. Daarna wordt het fleschje met een toestel van SCHEIBLER verbonden en op de gebruikelijke wijze het volume van het door het zuur vrijgemaakte  $\text{CO}_2$  bepaald. Tegelijkertijd wordt in een er naaststaand toestel bepaald, hoe groot bij heerschenden druk en temperatuur het volume is van het  $\text{CO}_2$  dat uit 400 mg van het gebruikte  $\text{CaCO}_3$  wordt vrijgemaakt. Uit het verschil in volume van de in beide toestellen opgevangen hoeveelheden  $\text{CO}_2$  kan berekend worden, hoeveel  $\text{CaO}$  onder  $\text{CO}_2$ -verlies door den grond uit het toegevoegde  $\text{CaCO}_3$  werd opgenomen. Deze hoeveelheid  $\text{CaO}$ , uitgedrukt in milliaequivalenten per 100 g grond, is de voor T—S gevonden waarde, d.w.z. de hoeveelheid  $\text{CaO}$  die de grond moet opnemen om bij kamertemperatuur met  $\text{CaCO}_3$  in evenwicht te zijn.

Aanwezigheid van  $\text{CaCO}_3$  in den te onderzoeken grond levert geen bezwaar op; zoo noodig houdt men bij de toevoeging van  $\text{CaCO}_3$  rekening met de reeds in den grond aanwezige hoeveelheid, opdat in totaal niet meer  $\text{CO}_2$  ontwikkeld wordt dan met het toestel van SCHEIBLER te meten is. Natuurlijk moet vooraf in den oorspronkelijken grond een  $\text{CaCO}_3$ -bepaling uitgevoerd worden. Hierbij doet zich wel het bezwaar voor, dat de  $\text{CaCO}_3$ -resten in een grond, vooral in-

<sup>1)</sup> Zie de in de bijlage vermelde analyseresultaten.

<sup>2)</sup> Azijnzuur en  $\text{HCl}$  geven dezelfde uitkomsten. Bij een nog  $\text{CaCO}_3$ -houdenden grond moet echter bij de  $\text{CO}_2$ -bepaling in den oorspronkelijken grond en in den grond vermengd met  $\text{CaCO}_3$  hetzelfde zuur gebruikt worden, daar  $\text{HCl}$  steeds meer  $\text{CO}_2$  uit den grond vrijmaakt dan azijnzuur.

dien deze afkomstig zijn van voorafgaande bekalking, dikwijls zeer onregelmatig door den grond verdeeld zijn, zoodat er verschil kan bestaan tusschen de hoeveelheid  $\text{CaCO}_3$  in de hoeveelheid grond gebruikt voor de T—S-bepaling en die, welke men vond bij de  $\text{CaCO}_3$ -bepaling in den oorspronkelijken grond. De nauwkeurigheid der bepaling bij gronden met  $\text{CaCO}_3$ -resten kan dus te wenschen overlaten; aan dit bezwaar kan men echter tegemoet komen door een grootere hoeveelheid grond in een mortier te homogeniseeren, en hieruit de porties voor de analyses te nemen.

Bij gronden zonder  $\text{CaCO}_3$  is de methode voldoende nauwkeurig. Bij 14 bepalingen in duplo in 14 verschillende grondmonsters waren de verschillen in het volume opgevangen  $\text{CO}_2$  gelegen tusschen 0,1 en 1,5  $\text{cm}^3$ , gemiddeld 0,64  $\text{cm}^3$ . De duplo-bepalingen werden steeds naast elkaar verricht dus bij gelijken luchtdruk en temperatuur. Aangezien 1  $\text{cm}^3$   $\text{CO}_2$  correspondeert met  $\pm 5$  mg  $\text{CaCO}_3 = 0,1$  mE veroorzaakt een verschil van 1  $\text{cm}^3$   $\text{CO}_2$  bij de bepaling van T—S bij gebruik van 20 g grond een fout van 0,5 mE per 100 g luchtdrogen grond. Bij een andere serie van 38 duplo-bepalingen varieerden de verschillen van 0—2 mE, gemiddeld 0,66 mE.

Wij laten hieronder een paar voorbeelden van de bepaling volgen.

*Grond zonder  $\text{CaCO}_3$  (monster PB 53).*

20 g luchtdroge grond werden met 400 mg  $\text{CaCO}_3$  gemengd en verder volgens voorschrift behandeld. Bij de  $\text{CO}_2$ -bepaling volgens SCHEIBLER werd opgevangen 64,0  $\text{cm}^3$   $\text{CO}_2$  en bij de gelijktijdig in duplo uitgevoerde bepaling met 400 mg  $\text{CaCO}_3$  zonder grond 79,2 en 80,0  $\text{cm}^3$  of gemiddeld 79,6  $\text{cm}^3$ .

Derhalve werd teruggevonden  $\frac{64}{79,6} \times 400 = 322$  mg  $\text{CaCO}_3$ , zoodat de kalk uit  $400 - 322 = 78$  mg  $\text{CaCO}_3$  door 20 g grond geadsorbeerd was geworden of 390 mg per 100 g luchtdrogen grond. Vochtgehalte van den grond 6,5 %; per 100 g drogen grond werd dus de kalk uit 417 mg  $\text{CaCO}_3$  vastgelegd of  $\frac{417}{50} = 8,3$  mE. T—S is derhalve 8,3.

*Grond met 0,54 %  $\text{CaCO}_3$ , berekend op luchtdrogen grond (PB 97).*

Met het oog op de reeds in den grond aanwezige koolzure kalk (108 mg per 20 g grond) werd slechts 300 mg  $\text{CaCO}_3$  toegevoegd. In totaal dus aanwezig per 20 g grond 408 mg  $\text{CaCO}_3$ . Opgevangen werd 79,2 cc  $\text{CO}_2$  overeenkomende met  $\frac{79,2}{79,6} \times 400 = 398$  mg  $\text{CaCO}_3$  (de bepaling werd gelijktijdig met en naast de voorafgaande uitgevoerd). Gebonden werd derhalve  $408 - 398 = 10$  mg  $\text{CaCO}_3$  per 20 g of 50 mg per 100 g luchtdrogen grond. Vochtgehalte van den grond

7,4 %; per 100 g drogen grond werd dus de kalk uit 54 mg  $\text{CaCO}_3$  vastgelegd of  $\frac{54}{50} = 1,1$  mE. T—S is derhalve 1,1.

Nog dient opgemerkt te worden, dat aan het einde der proef een voldoende overmaat  $\text{CaCO}_3$  aanwezig moet zijn — volgens ervaring nog 150 mg  $\text{CaCO}_3$  bij 20 g grond — om zeker te zijn, dat de beoogde verzadigingstoestand bereikt is. Zoo noodig moet men dus bij sterk onverzadigde gronden meer dan 400 mg  $\text{CaCO}_3$  toevoegen, tenzij men naar verhouding minder grond in bewerking neemt, hetgeen echter met het oog op de nauwkeurigheid geen aanbeveling verdient.

### De bepaling van S

Voor de berekening van den verzadigingstoestand V moet men verder kennen de hoeveelheid adsorptief gebonden basen, uitgedrukt in mE per 100 g drogen grond, aangeduid door S.

Volgens HISSINK kan men de uitwisselbare *kalk* bepalen door extractie van den grond met een NaCl-oplossing. Het gaat hier echter niet alleen om de adsorptief gebonden kalk, doch om de totale hoeveelheid der basen Ca, Mg, K en Na, die adsorptief gebonden zijn. Nu vond HISSINK <sup>1)</sup> wel, dat in normale Nederlandsche kleigronden deze basen overwegend en wel voor rond 80 % uit CaO bestaan, maar blijkens tabel 9 in de betreffende publicatie loopen de cijfers toch nogal uiteen (65—87 %). Ook bij ons onderzoek van uitsluitend Dollardkleimonsters vonden wij uiteenlopende cijfers (67—82 %, gemiddeld 74 %). Men kan zich dus bezwaarlijk beperken tot een CaO-bepaling en daaruit de totale hoeveelheid basen (S) berekenen. Het is ook niet buitengesloten, dat bij andere grondtypen de cijfers weer andere zijn en nog grootere variatie vertoonen.

Nu kan men in het NaCl-extract ook MgO bepalen; de fout zou dan minder groot worden, omdat K en Na slechts in geringe hoeveelheden adsorptief gebonden zijn. Volgens HISSINK zouden op 100 dl geadsorbeerde basen 79 CaO, 13 MgO, 6  $\text{Na}_2\text{O}$  en 2  $\text{K}_2\text{O}$  voorkomen. Wij vonden bij een monster Dollardklei overeenkomstige cijfers; MgO trad nog iets meer op den voorgrond,  $\text{K}_2\text{O}$  en  $\text{Na}_2\text{O}$  traden nog iets meer op den achtergrond. De bepaling wordt dan echter voor ons doel reeds veel te omslachtig, hetgeen in nog hoogere mate het geval zou zijn, indien men ook nog door extractie met  $\text{NH}_4\text{Cl}$  het geadsorbeerde  $\text{K}_2\text{O}$  en  $\text{Na}_2\text{O}$  zou willen bepalen.

Deze en andere bezwaren tegen de NaCl-methode gaven aanleiding om

<sup>1)</sup> *Verslagen van Landbouwkundige Onderzoekingen der Rijkslandbouwproefstations* N°. XXIV, 1920, 183 en 190.

te zien naar een snelle en eenvoudige methode, die met voldoende nauwkeurigheid de waarde  $S$  leerde kennen, en wij meenden deze gevonden te hebben in de methode van KAPPEN <sup>1)</sup> ter bepaling van wat hij noemt de „absolute Neutralisationskraft des Bodens”. KAPPEN brengt 50 g grond met 250 cm<sup>3</sup> 0,1 n-HCl samen en laat na één uur schudden den grond met het zuur een nacht staan. Daarna wordt 125 cm<sup>3</sup> van de heldere vloeistof afgeheveld en na toevoeging van phenolphthaleïne getitreerd. Uit de verbruikte hoeveelheid zuur wordt de hiervoor benodigde hoeveelheid basen in mE per 100 g grond berekend. KAPPEN gaat uit van de veronderstelling, dat slechts de adsorptief gebonden basen tot de neutralisatie van het zoutzuur hebben bijgedragen.

Nu heeft men hier te doen met een evenwichtsreactie; de uitkomsten moeten dus afhankelijk zijn van de verhouding, waarin men grond en HCl samenbrengt. Het bleek dan ook bij onderzoek, dat bij behandeling van een reeds eenmaal met 0,1 n-HCl uitgetrokken grond met een verse hoeveelheid HCl opnieuw basen in oplossing gingen. Bij eenmalige extractie worden dus te lage uitkomsten verkregen <sup>2)</sup>. De methode werd daarom als volgt door ons gewijzigd.

*Voorschrift bepaling van S.* 20 g grond (bij aanwezigheid van veel CaCO<sub>3</sub> 10 g) worden overgoten met 150 cm<sup>3</sup> 0,1 n-HCl en een paar keeren omgeschud; na ½ uur worden 100 cm<sup>3</sup> van de bovenstaande vloeistof afgeschonken in een maatkolffje van dit volume en opnieuw 100 cm<sup>3</sup> van het zoutzuur aan den grond toegevoegd. Deze bewerking wordt nog tweemaal herhaald, resp. na ½ en na 2 uur, waarna men den grond met 150 cm<sup>3</sup> 0,1 n-HCl een nacht laat overstaan. Den volgende dag worden van de 4 verkregen extracten evenredige deelen samengevoegd, gefiltreerd en 25 cm<sup>3</sup> van het filtraat na uitkoken getitreerd met 0,1 n-NaOH met phenolphthaleïne als indicator. De titratie wordt, met het oog op mogelijk aanwezige chloriden van ijzer en aluminium, voortgezet tot de roode kleur na 10 sec. schudden nog blijft <sup>3)</sup>.

Deze methode geeft goed reproduceerbare waarden. Bij 24 monsters, waarbij  $S$  varieerde van 9,7 tot 79,3 mE, werd de bepaling in duplo gedaan: het grootste verschil was 1 mE, gemiddeld was de afwijking tusschen beide bepalingen 0,36 mE. De invloed van een fout in de  $S$ -waarde van 1 mE op  $V$  is gering; inplaats van  $V = 100 \frac{S}{T}$  vindt men immers  $V = 100 \frac{S \pm 1}{T \pm 1}$ . Slechts bij sterk onverzadigde gronden (lage  $S$ -waarde) met een laag klei- en humusgehalte

<sup>1)</sup> KAPPEN, *Bodenazidität*, blz. 64 en 169.

<sup>2)</sup> Zie ook: P. VAGELER, *Zeitschr. für Pflanzenernährung, Düngung und Bodenkunde* A 15, 1930, 329 en A 16, 1930, 184; W. SAUERLANDT, *Landw. Versuchsst.*, Bd. 113, 1931, 69.

<sup>3)</sup> RICE WILLIAMS, *Journ. of Agric. Sc.*, Vol. XIX, 1929, 595.

(lage T-waarde) wordt de invloed van beteekeenis. Bij een kleigrond met een T-waarde 40 (bv. Dollardklei) zou men bij een verzadigingstoestand van 50, dus  $S = 20$ , ingeval men voor S niet vond 20 doch 21 en dus ook voor T niet 40 doch 41 een verzadigingstoestand vinden van  $\frac{21}{41} \times 100 = 51,2\%$  inplaats van 50.

De methode is, aldus uitgevoerd, echter tamelijk omslachtig zoodat de vraag zich opdrong, of men bij het gewone onderzoek, waarbij een groote nauwkeurigheid geen vereischte is, niet met een éénmalige extractie kan volstaan, mits men de verhouding tusschen grond en HCl zoo ruim neemt als de nauwkeurigheid van de analyse nog toelaat. Om dit te kunnen beoordeelen werd bij 29 Dollardkleigrondmonsters S volgens 2 methoden onderzocht en wel:

- a. 20 g grond met 150 cm<sup>3</sup> 0,1 n-HCl met 3- tot 5-malige vervanging van het zoutzuur en
- b. 5 g grond met 100 cm<sup>3</sup> 0,1 n-HCl zonder vervanging van het zoutzuur.

Gemiddeld gaf methode b. 95 % der waarde volgens methode a. gevonden. Welken invloed heeft dit nu op de waarde van V?

Bij een monster oude Dollardklei (ongekalkt) van het kalktoestandsproefveld op de Proefboerderij te Nieuw Beerta werd gevonden:

$$S = 28,5 \text{ mE}; T-S = 9,5 \text{ mE} \text{ dus } T = 38 \text{ mE en}$$

$$V = (28,5 : 38) \times 100 = 75.$$

S bepalende volgens b. (éénmalige extractie) zou men vinden:

$$S = 27,1 \text{ mE}; T-S = 9,5 \text{ mE} \text{ dus } T = 36,6 \text{ mE en}$$

$$V = (27,1 : 36,6) \times 100 = 74.$$

Men vindt dus in dit geval een verschil in verzadigingstoestand van slechts 1 %, hetgeen van weinig of geen beteekeenis is in verband met de nauwkeurigheid van de geheele analyse en van de monstername.

Uit de formule  $V = \frac{S}{T} \times 100$  laat zich de invloed van de bedoelde fout in de S-bepaling op V bij verschillende verzadigingstoestanden gemakkelijk berekenen. Uit de formule is direct te zien dat, indien S tot T nadert, hetgeen wil zeggen, dat de grond den toestand van verzadiging nadert, de fout in V nul wordt. Nadert S tot nul, dan vindt hetzelfde plaats. Is de grond voor 50 % verzadigd ( $V = 50$ ) dan vindt men het volgende.

De volgens de vereenvoudigde methode (b) gevonden waarde voor S stellen we = a S waarin  $a = \frac{95}{100}$ . De fout in S gemaakt is dus  $S - aS$ .

De waarde voor T vindt men door bij de bij behandeling met  $\text{CaCO}_3$  vastgelegde mE  $\text{CaO}$  ( $T-S$ ) de waarde van S op te tellen; in T maken wij dus dezelfde fout als in S en wij vinden niet T doch  $T-S(1-a)$ .

De formule wordt dus

$$V = \frac{a S}{T - S(1 - a)} \times 100.$$

Is de grond voor 50 % verzadigd dan is  $S = \frac{1}{2} T$ . De formule wordt dan:

$$V = \frac{\frac{1}{2} a T}{T - \frac{1}{2} T(1 - a)} \times 100 = \frac{a}{1 + a} \times 100 = 48,7.$$

We vinden dus een verzadigingstoestand van 48,7 inplaats van 50. Op dezelfde wijze laten zich de fouten bij de overige V-waarden berekenen; men vindt dan

$V = 50$	fout 1,3 %
$V = 40$ en $60$	„ 1,2 %
$V = 30$ „ $70$	„ 1,1 %
$V = 20$ „ $80$	„ 0,9 %
$V = 10$ „ $90$	„ 0,5 %

De fout is onafhankelijk van de waarde van T, bovenstaande fouten gelden dus voor alle grondsoorten, onverschillig welk klei- en humusgehalte zij hebben.

*Wij komen derhalve tot de conclusie, dat de invloed van de fout, welke men maakt indien men bij de bepaling van S slechts eenmaal met 0,1 n-HCl extraheert zóó gering is, dat men zelfs bij kleirijke gronden (hooge S-waarden) met een éénmalige extractie kan volstaan, mits men de verhouding grond: HCl ruim neemt (5 g grond op 100 cm<sup>3</sup> HCl).*

Bij gronden met een laag klei- en humusgehalte (dus ook kleine S-waarden) wordt de fout, welke men door éénmalige extractie maakt uit den aard der zaak kleiner. Door de lage S-waarden wordt de analysefout procentisch echter groter, zoodat men bij dergelijke gronden de verhouding grond: HCl minder ruim moet nemen.

Als voorbeeld der S-bepaling (nauwkeurige methode) laten wij hier de gegevens volgen voor de beide monsters, waarvan wij op blz. 704 de T-S bepaling mededeelden.

*Grond zonder  $\text{CaCO}_3$  (monster P B 53).*

20 g luchtdroge grond behandeld met in totaal 448,65 cm<sup>3</sup> 0,1 n-HCl (eerst toegevoegd uit automatische pipet 149,55 cm<sup>3</sup>, daarna 3 maal 100 cm<sup>3</sup> vervangen door 99,7 cm<sup>3</sup>). Na filtratie werd 25 cm<sup>3</sup> na uitkoken getitreerd met 0,1 n-NaOH (indicator phenolphthaleïne); gebruikt 21,80 cm<sup>3</sup>. Geneutra-

liseerd door den grond  $25 - 21,80 = 3,20 \text{ cm}^3$ . Door 100 g grond werd geneutraliseerd  $5 \times \frac{448,65}{25} \times 3,20 = 280 \text{ cm}^3 0,1 \text{ n-HCl}$ . 100 g luchtdroge grond heeft dus 28,0 mE basen afgestaan, d.i. per 100 g drogen grond 29,9 mE.  $S = 29,9$ .

*Grond met 0,54%  $\text{CaCO}_3 = 0,58\%$  op drogen grond (PB 97).*

20 g luchtdroge grond behandeld met in totaal 548,35 cc 0,1 n-HCl (in verband met gehalte aan  $\text{CaCO}_3$  werd de vervanging van HCl 4-maal uitgevoerd). 25  $\text{cm}^3$  teruggetitreerd met 20,72  $\text{cm}^3$  0,1 n-loog.

Verbruikt door 100 g grond  $5 \times \frac{548,35}{25} \times 4,28 = 469 \text{ cm}^3 \text{ HCl}$ . Door 100 g drogen grond werden verbruikt  $506 \text{ cm}^3 = 50,6 \text{ mE}$ . Aangezien 0,58 %  $\text{CaCO}_3$  gelijk is aan 11,6 mE per 100 g grond, is  $S = 50,6 - 11,6 = 39 \text{ mE}$ .

Uit de voor T—S (blz. 704) en S gevonden waarden kan men voor beide monsters V berekenen.

$$\text{PB 53 } S = 29,9 \quad T-S = 8,3 \quad T = 29,9 + 8,3 = 38,2$$

$$\text{derhalve } V = \frac{S}{T} \times 100 = 78 \%$$

$$\text{PB 97 } S = 39 \quad T-S = 1,1 \quad T = 39 + 1,1 = 40,1$$

$$\text{derhalve } V = 97 \%$$

Ondanks de aanwezigheid van een half procent  $\text{CaCO}_3$  blijkt het laatste monster nog niet volkomen verzadigd te zijn; we komen later op deze kwestie terug.

De vraag moet gesteld worden, of men met 0,1 n-HCl uitsluitend de geadsorbeerde basen in oplossing brengt zonder dat mineralen worden aangetast. Het antwoord op deze vraag zal vermoedelijk niet voor alle grondsoorten hetzelfde zijn. Er is echter reden om te verwachten, dat bij onze zeeafzettingen de mineralen zeer weinig tot neutralisatie van het HCl zullen bijdragen; nader onderzoek bij de verschillende grondsoorten is echter wel gewenscht.

Hier kan nog opgemerkt worden, dat de hoeveelheid CaO die bij de S-bepaling met 0,1 n-HCl in oplossing ging, bij 19 monsters gemiddeld 97,6 % bedroeg van de hoeveelheid totaal-CaO, bepaald door koken van den grond met 10 %-HCl. De onderzochte monsters bestonden alle uit Dollardklei; bij andere kleigronden zal men mogelijk een andere verhouding vinden.

Bij een paar Dollardklei-monsters, waarbij in het 0,1n-HCl extract behalve CaO ook de overige basen bepaald werden, bleek, dat slechts zeer weinig  $\text{K}_2\text{O}$  in oplossing ging,  $\text{nl} \pm 0,08 \%$ , d.i. ongeveer het 4de à 5de deel van hetgeen bij koken met 5 % HCl in oplossing gaat.

RICE WILLIAMS <sup>1)</sup> neemt met 't oog op de aantasting der mineralen inplaats van HCl 0,5n-azijnzuur. 25 g grond worden, eerst door schudden en decanteeren daarna op filter, met 1 L azijn zuur uitgetrokken <sup>2)</sup>. 500 cm<sup>3</sup> van het filtraat worden drooggedampt, gegloeid, de rest opgenomen in overmaat 0,2 n-HCl en de overmaat HCl terug getitreerd. Deze methode, hoewel misschien nauwkeuriger is tamelijk omslachtig. Is het alleen om CaO te doen, dan wordt dit direct in 't azijnzure extract bepaald. Bij 17 monsters werd een goede overeenstemming gevonden met de methode-HISSINK (NaCl); de laatste methode gaf slechts gemiddeld een 0,002 % hogere uitkomst.

Indien de grond CaCO<sub>3</sub> bevat vindt men bij de bepaling niet S doch S + mE CaCO<sub>3</sub>; men moet dus in den grond een CaCO<sub>3</sub>-bepaling uitvoeren, die trouwens ook voor de bepaling van T—S noodig is. Hierdoor wordt de bepaling minder nauwkeurig, niet alleen omdat de CO<sub>2</sub>-bepaling volgens SCHEIBLER wat de nauwkeurigheid betreft wel iets te wenschen overlaat (1 cm<sub>3</sub> opgevangen CO<sub>2</sub> = ± 5 mg CaCO<sub>3</sub> = ± 0,1 mE) maar ook omdat het CaCO<sub>3</sub> niet homogeen door den grond gemengd is, vooral niet indien het CaCO<sub>3</sub> afkomstig is van een bekalking (zie blz. 703). WILLIAMS<sup>3)</sup> doet met 't oog hierop de beide bepalingen in dezelfde hoeveelheid grond: het bij de behandeling met azijnzuur vrijgemaakte CO<sub>2</sub> vangt hij in Ba(OH)<sub>2</sub> op, waarna door titratie der Ba(OH)<sub>2</sub>-oplossing het CaCO<sub>3</sub> bepaald kan worden. Dit is een verbetering die in sommige gevallen (b.v. nauwkeuriger onderzoek van proefveldmonsters met resten eener kalkbemesting) wellicht goede diensten zal kunnen bewijzen; de dishomogeene verdeeling van kalkresten in den grond bezorgt dikwijls moeilijkheden bij het onderzoek naar het lot der op den grond gebrachte kalk.

Wij willen geenszins beweren, dat de beschreven methode ter bepaling van S reeds af is; wij wezen trouwens boven reeds op een paar kwesties, die zich voordoen en op de noodzakelijkheid van nader onderzoek. De vervolmaking eener analytische methode is echter slechts mogelijk bij geregelde praktische toepassing in het laboratorium. Hetzelfde geldt ten aanzien van de bepaling van T—S. De huidige vorm der methode ter bepaling van V is thans echter reeds zoo, dat zij praktisch bruikbaar is; de ervaringen, welke men bij de toepassing op zal doen, zullen ongetwijfeld den weg naar verbetering wijzen.

#### De nauwkeurigheid der V-bepaling.

Deze wordt beheerscht door de fouten, welke de bepalingen van S en T—S aankleven. Uit de duplo-bepalingen, bij verschillende Dollardkleimon-

<sup>1)</sup> *Journ. of Agric. Sc.*, Vol. 19, 1929, 589.

<sup>2)</sup> Bij zware kleigronden moet de verhouding grond: azijnzuur ruimer genomen worden en enkele malen met versch azijnzuur geschud worden.

<sup>3)</sup> *Journ. of Agric. Sc.*, Vol. 22, 1932, 838.



sters verricht, werden als middelbare fouten der analyses berekend: voor  $T-S$  0,74 mE<sup>1)</sup> en voor  $S$  0,33 mE. Bij het gewone werk door laboranten verricht moeten we echter op grootere fouten rekenen. Nemen wij aan, dat de middelbare fout onder deze omstandigheden voor beide grootheden 1 mE bedraagt, welke fouten kunnen we dan in  $V$  verwachten?

I. *De fouten in de  $S$  en in de  $(T-S)$  bepaling gemaakt liggen in dezelfde richting dus beide 1 mE te hoog of te laag.*

$$V = \frac{S}{T} \times 100; \text{ gevonden wordt } V_1 = \frac{S \pm 1}{(S \pm 1) + (T - S) \pm 1} \times 100 = \frac{S \pm 1}{T \pm 2} \times 100$$

a. Grond met een hoog klei-humusgehalte b.v.  $T = 50$ .

$V = 90\%$  Voor  $V_1$  vindt men 88,5 resp 91,7 %.

$V = 50\%$  „  $V_1$  „ „ ook 50 %.

$V = 25\%$  „  $V_1$  „ „ 26 resp. 24 %.

b. Grond met een laag klei- humusgehalte b.v.  $T = 15$ .

$V = 90\%$  Voor  $V_1$  vindt men 85,3 resp. 96,1 %.

$V = 50\%$  „  $V_1$  „ „ 50 %.

$V = 25\%$  „  $V_1$  „ „ 28,2 „ 21,5 %.

II. *De fouten in de  $S$  en in de  $(T-S)$ -bepaling gemaakt liggen in tegenovergestelde richting (resp. 1 mE te hoog en 1 mE te laag).*

Voor  $T$  wordt in dit geval de juiste waarde gevonden. Men vindt:

$$V_1 = \frac{S \pm 1}{T} \times 100 = \left( \frac{S}{T} \pm \frac{1}{T} \right) \times 100.$$

De fout bedraagt voor alle verzadigingstoestanden  $\frac{1}{T} \times 100$  en hangt dus slechts af van het maximale adsorptievermogen van den grond (klei-humusgehalte). Bij een zwaren kleigrond met een  $T$ -waarde van 50 is dus bij de gemaakte veronderstelling de fout in  $V$   $\frac{1}{50} \times 100 = 2\%$ , bij een lichten zavelgrond met een  $T$ -waarde van b.v. 16  $\frac{1}{16} \times 100 = 6,3\%$ .

<sup>1)</sup> Vermoedelijk schuilt deze fout voor een groot deel in de  $CO_2$ -bepaling volgens SCHEIBLER. Of de  $CO_2$ -bepaling met het toestel van SCHEIBLER nauwkeuriger gemaakt kan worden, zal nader onderzocht dienen te worden. Tot het prijsgeven van deze methode zal niet licht worden overgegaan, omdat alle andere methoden veel meer tijd in beslag nemen en dus voor massa-werk minder geschikt zijn.

Uit het voorafgaande volgt, dat bij gronden met een laag klei- en humusgehalte (lage T-waarden) de fouten in de V-bepaling vrij aanzienlijk kunnen worden (5 à 6 %). Gaat het dus om het constateeren van verschillen in V-waarden tusschen 2 gronden en liggen de fouten bij de beide bepalingen in tegenovergestelde richting dan kan men een verschil krijgen van 10 à 12 % zonder dat dit nog op een werkelijk verschil in de V-waarden zou behoeven te wijzen. Dit geldt dan voor klei-arme zavelgronden; bij de kleirijke gronden is de nauwkeurigheid veel grooter. Bij de eerstgenoemde gronden verdient het dus aanbeveling de bepaling in duplo te doen, hetgeen, gezien de eenvoudigheid der bepaling, weinig bezwaar oplevert. Nog mag opgemerkt worden, dat bij nauwkeurig werken de fouten in de beide bepalingen kleiner kunnen zijn dan boven werd aangenomen.

In hoeverre getracht moet worden de methode nauwkeuriger te maken, hangt af van de beteekenis, welke bepaalde verschillen in den verzadigings-toestand voor bodem en gewas hebben. Hierin kan men slechts een inzicht krijgen door nauwkeurig proefveld-onderzoek op verschillende grondsoorten gedurende meerdere jaren. Zou men tot het inzicht komen, dat slechts verschillen in V van meer dan 5 % onder bepaalde omstandigheden merkbaren invloed op gewas en bodem (structuur) uitoefenen, dan zou men met een middelbare fout van 2 % in de V-bepaling genoeg kunnen nemen en niet op nog grootere nauwkeurigheid behoeven aan te sturen. Voor de zwaardere kleigronden (met een T-waarde  $> 40$ ) voldoet de methode in den huidige vorm wel reeds aan dezen eisch, voor de lichtere gronden zeker nog niet.

#### **Enkele ervaringen, welke tot nu toe bij de toepassing der methode ter bepaling van V werden opgedaan.**

Wij hebben ons bij de toepassing der methode aanvankelijk beperkt tot Dollard-gronden, omdat men hierbij te maken heeft met één grondtype waarbij slechts geringe verschillen in klei- en humusgehalte optreden, terwijl door verschil in ouderdom de verzadigingstoestand nogal uiteen kan lopen. De geringe verschillen in klei- en humusgehalte — de monsters werden zoo gekozen, dat deze verschillen inderdaad van weinig of geen beteekenis waren — zou doen verwachten, dat men bij alle onderzochte gronden, onverschillig welke de verzadigingstoestand was, steeds ongeveer dezelfde waarde voor T zou vinden. Dit bleek echter niet het geval te zijn: de Dollardklei-monsters met  $\text{CaCO}_3$  hadden een hoogere T-waarde dan die, welke reeds in den loop der tijden alle koolzure kalk verloren hadden. Dat de gronden met  $\text{CaCO}_3$  meer verzadigd waren, dus een hooger V-getal hadden, dan die zonder  $\text{CaCO}_3$ , ligt voor de hand. Een en ander blijkt uit tabel 1.

TABEL 1.

Dollardklei. (Dollardton.)	V %.	T mE per 100 g grond (Boden).	CaO per 1000 dl „kleihumus” (Ton-Humus”).
14 monsters met 14 Bodenproben mit } 0,16-4,46% CaCO <sub>3</sub>	97 (95—100)	59 (54—64)	57 <sup>1)</sup> (48—63)
24 monsters zonder 24 Bodenprobe ohne } CaCO <sub>3</sub> . . . . .	83 (69—92)	42 (37—46)	41 (38—44)

In de laatste kolom der tabel zijn opgenomen de cijfers voor het CaO-gehalte van de „klei-humus” ( $\frac{1}{4}$  klei + humus) in den toestand van verzadiging met CaCO<sub>3</sub>. Deze cijfers werden gevonden door bij de adsorptief gebonden kalk op te tellen, de hoeveelheid CaO, welke bij de behandeling van den grond met CaCO<sub>3</sub> werd vastgelegd, beide hoeveelheden omgerekend op de „klei-humus”.

Men ziet, dat deze cijfers voor de gronden, welke reeds alle koolzure kalk verloren hebben, aanmerkelijk lager liggen dan bij de gronden, welke nog meer of minder CaCO<sub>3</sub> bevatten.

Uit deze gegevens zou dus volgen, dat het bij de gronden, welke in den loop der tijden alle koolzure kalk verloren hebben en waarbij de verzadigingstoestand gedaald is tot 69—92 %, niet mogelijk is door behandeling met CaCO<sub>3</sub> op de beschreven wijze dezelfde T-waarde te bereiken, m.a.w. de S-waarde op te voeren tot dezelfde hoogte als bij Dollardgronden, welke nog ruim CaCO<sub>3</sub> bevatten en waarbij de klei-humus zich dus onder natuurlijke omstandigheden met CaO heeft kunnen verzadigen.

TABEL 2.

CaCO <sub>3</sub> %.	V %.	T mE.	Kalktoestand. (Kalkzustand).		Aantal monsters. (Probenzahl).
			HUTCHINSON.	CaCO <sub>3</sub> -methode.	
4,5—0,9	100	62	+	0	5
0,7—0,2	94—97	55	+	— 3	11
0	90—92	43	— 0,7	— 5	5
0	85—89	44	— 2,5	— 7	11
0	80—84	43	— 3,5	— 9	2
0	75—79	40	— 5,5	— 12	7
0	69—74	41	— 7,0	— 14	3

<sup>1)</sup> De overeenstemming tusschen de cijfers in de beide laatste kolommen is toevallig en hieraan toe te schrijven, dat de betreffende gronden een klei-humusgehalte hebben dat weinig onder 28 % ligt terwijl de geadsorbeerde basen hoofdzakelijk uit Ca bestaan.

Nog iets meer geeft tabel 2 te zien; in deze tabel zijn de onderzochte monsters groepsgewijze gerangschikt volgens afnemend verzadigingscijfer.

In de eerste plaats blijkt, dat de grondmonsters met 0,7—0,2 %  $\text{CaCO}_3$  reeds niet meer ten volle verzadigd zijn ( $V = 94\text{—}97\%$ ); hiermede gaat gepaard een vrij duidelijke daling van de T-waarde. Sterker is de val van T zoodra de grond alle  $\text{CaCO}_3$  verloren heeft en V gedaald is tot 90—92 %. Daalt het verzadigingscijfer V nog verder dan schijnt de waarde van T echter dezelfde te blijven <sup>1)</sup>.

Uit de cijfers in tabel 2 bleek, dat een kleigrond reeds onverzadigd is ten opzichte van  $\text{CaCO}_3$  nog vóór alle koolzure kalk door uitspoeling uit den grond is verdwenen. Dit was vroeger reeds aan den dag gekomen bij vergelijking van de cijfers voor het CaO-gehalte der „klei-humus” bij gronden van dezelfde herkomst en vrijwel dezelfde samenstelling doch met verschillend  $\text{CaCO}_3$ -gehalte.

Tabel 3 geeft de betreffende gegevens voor 58 monsters Dollardklei van een tweetal perceelen op de Proefboerderij te Nieuw-Beerta. Uit de cijfers in kolom 3 blijkt, dat het CaO-gehalte der „klei-humus”, bepaald door van het totaal-CaO-gehalte (10 % HCl) de kalk aanwezig als  $\text{CaCO}_3$  (bepaald volgens de methode-SCHIEBLER met azijnzuur) af te trekken, reeds aanmerkelijk daalt nog vóór alle  $\text{CaCO}_3$  uit den grond door uitspoeling verdwenen is. Is alle  $\text{CaCO}_3$  uitgespoeld en de kalktoestand (CaT), bepaald volgens de methode-HUTCHINSON onder nul gedaald, dan valt het CaO-gehalte van de klei-humus snel naar beneden. De monsters met 0,6—0,4 %  $\text{CaCO}_3$  zijn dus blijkbaar al niet meer verzadigd, want het gehalte der klei-humus aan CaO is van 58 tot 49 % gedaald.

Naar aanleiding van deze tabel kunnen we nog het volgende opmerken. Telt men bij het cijfer voor CaO per 1000 dl „klei-humus” het kalktoestands-cijfer op, dan vindt men het CaO-gehalte der „klei-humus” bij  $\text{CaT} = 0$ , omdat het CaT-cijfer aangeeft hoeveel deelen CaO per 1000 dl „klei-humus” moeten worden toegevoegd om den kalktoestand 0 te bereiken (d. i. bij de methode HUTCHINSON dicht bij de neutrale reactie). In de tabel zijn deze optellingen uitgevoerd en men ziet, dat men steeds ongeveer op hetzelfde cijfer komt, gemiddeld 35,5. Met dit cijfer kan men nu voor gronden van hetzelfde type en met ongeveer dezelfde samenstelling (klei- en humus-gehalte), — en

<sup>1)</sup> In tabel 2 zijn tevens vermeld de gemiddelde cijfers voor den kalktoestand, bepaald volgens de methode-HUTCHINSON. Daarnaast zijn de kalktoestandscijfers geplaatst, zooals men die kan berekenen uit de hoeveelheid CaO, welke bij behandeling van den grond met  $\text{CaCO}_3$ , dus bij de (T—S)-bepaling wordt vastgelegd, eveneens uitgedrukt in kg CaO per 1000 kg „klei-humus”. Het spreekt vanzelf, dat volgens de  $\text{CaCO}_3$ -methode lagere kalktoestanden gevonden worden dan volgens de methode-HUTCHINSON, aangezien de nul-toestand bij de  $\text{CaCO}_3$ -methode bij een hooger verzadigingsgraad (hogere pH) ligt dan bij de methode-HUTCHINSON.

TABEL 3.

**Dollardklei afkomstig van de Proefboerderij te Nieuw-Beerta.**  
(*Dollardton von der Versuchswirtschaft in Nieuw-Beerta.*)

CaCO <sub>3</sub> berekend op zandvrijen grond. (CaCO <sub>3</sub> berechnet auf sandfreien Trockenboden.)	CaT Kalktoestand- HUTCHINSON. (Kalkzustand- HUTCHINSON.)	CaO per 1000 dl „Klei-humus”. (CaO je 1000 T „Ton-Humus.”)		Aantal monsters. (Probenzahl.)
			bij CaT = 0. (bei CaT = 0.)	
%				
5,5—4,6	+ 23	58	—	3
1,3—0,7	+ 19	54	—	4
0,6—0,4	+ 14	49	—	8
0,4—0,1	+ 9	44	—	6
0	— 1	35	36	6
0	— 2	34	36	9
0	— 4	31	35	8
0	— 5	30	35	5
0	— 7	28	35	6
0	— 9	27	36	3
	Gemiddeld ( <i>Im Mittel</i> )		35,5	

TABEL 4.

**Grondmonsters uit de omgeving van Noordbroek.**  
(*Bodenproben aus der Umgebung von Noordbroek im Dollardgebiete.*)

CaCO <sub>3</sub> berekend op zandvrijen grond. (CaCO <sub>3</sub> berechnet auf sandfreien Trockenboden.)	CaT Kalktoestand. (Kalkzustand.)	CaO per 1000 dl „Klei-humus”. (CaO je 1000 T „Ton-Humus.”)		Aantal monsters. (Probenzahl.)
			bij CaT = 0. (bei CaT = 0.)	
2,2—0,7	+ 15	52	—	8
0,5—0,4	+ 12	49	—	7
0,4—0,2	+ 11	48	—	10
0,2—0,06	+ 7	44	—	10
0,06—0,02	— 1	39	40	7
0	— 3	34	37	8
0	— 9	29	38	4
0	— 17	18	35	4
	Gemiddeld ( <i>Im Mittel</i> )		37,5	

deze voorwaarden zijn hier vervuld —, uitrekenen, hoeveel eenheden de kalktoestand van alcalische gronden boven nul gelegen is. Men heeft daartoe slechts van het cijfer voor het  $\frac{\text{‰}}{100}$ -gehalte der „klei-humus” aan CaO het cijfer 35,5 af te trekken. Deze +.-cijfers zijn in de tweede kolom voor de vier eerste groepen vermeld.

De tabellen 4 en 5 geven hetzelfde te zien bij Dollardgronden uit de omgeving van Noordbroek en Scheemda; tusschen de cijfers der tabellen 3 t/m 5 valt duidelijk overeenstemming op te merken.

TABEL 5.

**Grondmonsters uit de omgeving van Scheemda.***(Bodenproben aus der Umgebung von Scheemda im Dollardgebiete).*

CaCO <sub>3</sub> berekend op zandvrijen grond. (CaCO <sub>3</sub> berechnet auf sandfreien Trockenboden.)	CaT Kalktoestand- (Kalkzustand.)	CaO per 1000 dl „Klei-humus.” (CaO je 1000 T „Ton-Humus.”)		Aantal monsters. (Probenzahl.)
			bij CaT = 0. (bei CaT = 0.)	
%				
3,5—1,5	+ 26	62	—	10
1,4—0,6	+ 16	52	—	10
0,6—0,4	+ 15	51	—	11
0,4—0,2	+ 7	43	—	10
0,2—0,05	+ 6	42	—	12
0,03—0	— 0,3 tot — 14			
	gem. (im Mittel) — 7,3	28,3	35,6	7

Tabel 6 geeft de cijfers voor het CaO-gehalte der „klei-humus” in enkele Dollardpolders van uiteenlopenden ouderdom. Deze cijfers zijn verkregen bij analyseering van mengmonsters samengesteld uit een groot aantal monsters, dat in de jaren 1918 t/m 1925 regelmatig over de genoemde polders verdeeld, genomen werd. De CaO-gehalten voor de beide oudste der onderzochte polders zijn lager dan voor de jongere polders, zoodat men den indruk krijgt, dat bij de oudste polders, ondanks de aanwezigheid van nog 0,7 tot 1,4 % CaCO<sub>3</sub>, de klei-humus niet meer volkomen met CaO verzadigd is.

Boven wezen wij er reeds op (blz. 713) dat, hoewel men bij gronden van dezelfde formatie (in casu Dollardklei) met hetzelfde klei- en humusgehalte, een constante waarde voor T zou verwachten, onverschillig of men te maken heeft met een jongen grond nog rijk aan CaCO<sub>3</sub> en derhalve volkomen verzadigd (T = S) dan wel met een ouden, sterk uitgelooften, CaCO<sub>3</sub>-vrijen en dus onverzadigten grond, dit in werkelijkheid niet het geval blijkt te zijn.

TABEL 6.

Polder. (Namen der Polder.)	Bedijkt in: (Bedeicht in:)	CaCO <sub>3</sub>	CaO berekend op „klei-humus”. (CaO berechnet auf „Ton-humus”.)
		%	‰
Oud-Nieuwland . . . . .	1665	0,7	54
Nieuwland . . . . .	1701	1,4	60
Oostwolderpolder . . . . .	1769	4,5	65
Finsterwolderpolder . . . . .	1819	6,5	70
Reiderwolderpolder A . . . . .	1862	7,4	68
Reiderwolderpolder B . . . . .	1874	8,4	76

De eerste gedachte, die zich hierbij aan ons opdringt is deze, dat men per slot van rekening bij de behandeling van den grond met overmaat CaCO<sub>3</sub> (bepaling van T—S) toch niet den natuurlijke verzadigingstoestand van de nog van nature CaCO<sub>3</sub>-rijke gronden bereikt. Indien dit zoo ware zou men echter moeten vinden, dat bij dalend CaCO<sub>3</sub>-gehalte de S-waarde langzamerhand ook daalt zonder dat uit CaCO<sub>3</sub> kalk wordt vastgelegd (T—S = 0), zoodat V gelijk 100 blijft; eerst wanneer S gedaald zou zijn tot ruim 40 (zie tabel 2), waarbij de evenwichtstoestand met CaCO<sub>3</sub> in het laboratorium bereikt zou zijn, zou bij verdere daling van S de vastlegging van CaO moeten beginnen. Dit is echter niet het geval. We zien uit tabel 7 dat bij 11 monsters met 0,7—0,2 % CaCO<sub>3</sub>, die gemiddeld per 100 g grond 52,7 mE basen bevatten, nog 2,6 mE worden vastgelegd; hier is de grond dus nog niet in evenwicht met CaCO<sub>3</sub>. Bij 10 monsters zonder CaCO<sub>3</sub> wordt dezelfde evenwichtstoestand echter niet bereikt; terwijl S 14 mE lager ligt, worden slechts 5,6 mE vastgelegd en wordt derhalve een T-waarde gevonden niet van 55 doch slechts van 44.

TABEL 7.

CaCO <sub>3</sub>	S	T—S	T	V	Aantal monsters. (Probenzahl.)
%	mE	mE	mE	%	
0,68—0,16	52,7	2,6	55,3	94—97	11
0	38,6	5,6	44,2	85—89	10

De veronderstelling, dat bij de behandeling van den grond met CaCO<sub>3</sub> (T—S-bepaling) het basenevenwicht zich op een *lager* niveau zou instellen dan

bij den nog  $\text{CaCO}_3$ -rijken grond onder natuurlijke omstandigheden, moet dus als verklaring van het feit, dat men bij gronden van dezelfde formatie en met hetzelfde klei- en humusgehalte geen constante T-waarden vindt, verworpen worden.

Vervolgens rijst de vraag, of wellicht het adsorptiecomplex bij het ouder worden van den grond een verandering ondergaat, naar aard of hoeveelheid of naar beiden, waardoor het adsorptievermogen van den grond afneemt. Het is niet buitengesloten, dat het adsorptiecomplex bij uitloosing met  $\text{CO}_2$ -houdend water, zooals dit in de natuur plaats vindt, langzamerhand ten deele wordt afgebroken en waarbij de grond aan adsorptievermogen inboet.

Hierbij kan verwezen worden naar het onderzoek van BURGESS omtrent de „build-up” en break-down” van bodemzeolithen <sup>1)</sup>. Ook kan men een daling van het adsorptievermogen van den grond verwachten, indien de grond langzamerhand verarmt aan de allerfijnste deeltjes, waarin juist grootendeels de adsorptieve kracht van den grond schuilt. Een dergelijk transport naar diepere lagen is zeker niet buitengesloten als de grond een groot deel van zijn kalk verloren heeft en de kleideeltjes de eigenschap verkregen hebben om zich fijn in water te verdeelen, zoodat ze met het wegzakkende water kunnen worden meegevoerd.

Om te weten te komen, of ook bij kunstmatige extractie van een kleigrond met  $\text{CO}_2$ -houdend water, waarbij verlies ook van de fijnste kleideeltjes voorkomen wordt, een daling der T-waarde optreedt, werd met twee grondmonsters (Dollardklei), afkomstig van de perceelen I en II der Proefboerderij te Nieuw-Beerta, de volgende proef aangezet.

200, resp. 300 g dezer monsters werden opgeslibd in 2 l water; onder voortdurend roeren werd  $\text{CO}_2$  doorgeleid terwijl de vloeistof continu door een Pukall-filter werd afgezogen. Het verwijderde extract werd geregeld door  $\text{CO}_2$ -houdend water vervangen. Door titratie der verzamelde extracten werd van tijd tot tijd nagegaan, hoeveel basen reeds aan den grond onttrokken werden. Na ongeveer een maand, toen ongeveer 40 l extract was afgetapt, bleek de ontbasing ver genoeg gevorderd te zijn; de aanvulling met water, werd stopgezet en nadat de vloeistof zoover mogelijk door het Pukallfilter was afgezogen, werd de grond aan de lucht gedroogd.

Het filtraat was van het begin tot het einde niet alleen volkomen helder maar ook ontbrak elke opalescentie, zoodat men mag aannemen, dat geen kolloïdale kleideeltjes aan den grond onttrokken werden.

Het onderzoek van de grondmonsters vóór en na de extractie gaf de in tabel 7a vermelde resultaten.

<sup>1)</sup> BURGESS. The so-called „Build-up” and „Break-down” of soil zeolites as influenced by reaction. *University of Arizona, Techn. Bull.* 1929, 28.



TABEL 7a.

**Verandering der T-waarde van een kleigrond bij extractie met CO<sub>2</sub>-houdend water.**

(*Änderung des T-Wertes eines Tonbodens bei Extraktion mit CO<sub>2</sub>-haltigem Wasser*).

	Klei. (Ton.) < 20 $\mu$	Hu- mus.	CaCO <sub>3</sub> (Azijn- zuur.) (Essig- säure.)	CaO aan klei- hu- mus.	CaO p. 1000 dl klei- hu- mus.	S	T-S	T	V
	%	%	%	%		mE	mE	mE	%
PB 10 (perceel 1)									
Vóór de extractie . . . . . (Vor der Extraktion)	79,6	2,93	0,60	1,25	55	58,9	2,5	61,4	97
Na de extractie . . . . . (Nach der Extraktion)	—	—	0	0,71	31	34,9	12,5	47,4	74
PB 48 (perceel 11)									
Vóór de extractie . . . . . (Vor der Extraktion)	79,6	1,96	0,29	0,98	45	52,5	3,6	56,1	94
Na de extractie . . . . . (Nach der Extraktion)	—	—	0	0,67	31	34,7	8,5	43,2	80

Uit dit onderzoek blijkt dus, dat door de extractie met CO<sub>2</sub>-houdend water, zonder dat daarbij kolloïdale bestanddeelen uit den grond verloren gingen, de T-waarde, dus het kalkbindend vermogen van den grond aanmerkelijk is gedaald en wel tot een bedrag zooals wij dit vonden voor Dollardkleigronden, die door het natuurlijke uitloogingsproces in den loop der tijden alle koolzure kalk en een deel der kalk gebonden aan klei en humus verloren hebben (zie tabel 1 en 2).

Met stelligheid mogen we hier echter nog niet van een verandering, van een afbraak van het adsorptiecomplex spreken, omdat er nog een paar andere mogelijkheden openblijven. Zoo is het niet buitengesloten, dat in kleigronden ook nog Ca- of Mg-zouten voorkomen (silikaten en fosphaten) dus basen, welke niet *adsorptief* gebonden zijn, terwijl de nog weinig uitgeloopte, CaCO<sub>3</sub>-houdende gronden, daaraan rijker zijn dan de sterk uitgeloopte gronden zonder CaCO<sub>3</sub>. In dit geval zal men dus, vooral bij de weinig uitgeloopte gronden een te *hooge* S-, en derhalve ook een te *hooge* T-waarde vinden, voor zoover deze zouten door het 0,1 n-HCl, bij de S-bepaling gebruikt, ontleed worden en dit zuur neutraliseeren. Nadere toetsing der gebruikte methode ter bepaling

van S is dus ook met 't oog op de kwestie van de dalende T-waarden bij het voortschrijden der uitloosing van den grond zeer gewenscht. Een vergelijking met de op blz. 710 genoemde methode van RICE WILLIAMS en met die van SCHICK en ZAKARIAS<sup>1)</sup> komt ons ook om deze reden wenschelijk voor.

Er kunnen in de methoden ter bepaling van S en T—S, bij de  $\text{CaCO}_3$ -houdende gronden nog andere fouten schuilen, die een te hoge T-waarde bij deze gronden tengevolge hebben. Zoo doen zich bij de bepaling der carbonaten in den grond eigenaardige moeilijkheden voor, zooals uit het volgende zal blijken.

In de eerste plaats rijst de gedachte: geeft de bepaling van  $\text{CaCO}_3$  met *azijnzuur* in het toestel van SCHEIBLER misschien te lage cijfers, hetgeen te hoge S-waarden tengevolge kan hebben? Dit zou het geval zijn, indien er in den grond  $\text{CaCO}_3$  aanwezig is, dat niet door *azijnzuur* ontleed wordt doch bij de bepaling van S met HCl wél. Aan schelpsplinters behoeft men hier niet te denken, want blijkens een door ons genomen proef heeft het geen invloed op de  $\text{CO}_2$ -bepaling of men schelpen zeer fijn wrijft dan wel slechts vergruist. Men kan echter aan de mogelijkheid denken, dat er in den grond  $\text{CaCO}_3$ -deeltjes zijn, welke door omhulling met ijzeroxyde of humus aan de oplossende werking van het *azijnzuur* onttrokken zijn, doch niet aan die van het zoutzuur. Ook kan gedacht worden aan Mg-verbindingen als magnesiet en dolomiet, die blijkens vroegere onderzoekingen in dit laboratorium moeilijk door *azijnzuur*, gemakkelijk door HCl worden ontleed.

Indien hetgeen hier verondersteld werd, juist zou blijken te zijn, zou de fout vermeden kunnen worden door de  $\text{CaCO}_3$ -resp. de  $(\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3)$ -bepaling in den grond met HCl inplaats van met *azijnzuur* uit te voeren.

Op de (T—S)-bepaling zou de omhulling der  $\text{CaCO}_3$ -deeltjes, en de aanwezigheid van door *azijnzuur* moeilijk aantastbaar  $\text{MgCO}_3$  geen invloed hebben, omdat men deze waarde berekent uit het verschil van twee  $\text{CO}_2$ -bepalingen. Hierdoor is het onverschillig of men werkt met *azijnzuur* dan wel met HCl, tenzij door het aanroeren van den grond met water en  $\text{CaCO}_3$  tot een papje de opgesloten  $\text{CaCO}_3$ -deeltjes geheel of ten deele vrij zouden komen<sup>2)</sup>. In het laatste geval zou men dus bij de  $\text{CO}_2$ -bepaling met *azijnzuur* feitelijk te veel  $\text{CO}_2$  terugvinden en een te lage waarde voor T—S krijgen, waardoor de te hoge

<sup>1)</sup> Die Bestimmung des S-wertes des austauschbaren Kalziums und Magnesiums in karbonatfreien Böden nach Hiesink mittels maszanal. Methoden. *Zeitschr. f. Pfl. D. u. B.*, Bd. 28, 1933, 335.

<sup>2)</sup> Eenige aanwijzing dat iets dergelijks kan plaats hebben, is mogelijk gelegen in het feit, dat bij 4 van de 5 monsters met 0,9—4,5 %  $\text{CaCO}_3$  uit tabel 2 bij de (T—S)-bepaling iets meer  $\text{CO}_2$  teruggevonden werd, dan met het  $\text{CaCO}_3$ -gehalte van den oorspronkelijken grond, vermeerderd met de toegevoegde hoeveelheid  $\text{CaCO}_3$ , in overeenstemming was.

S-waarde bij de bepaling in den oorspronkelijken grond met azijnzuur gevonden geheel of gedeeltelijk gecompenseerd zou worden.

Nog valt op te merken, dat ingeval het  $\text{CO}_2$  in onze kleigronden niet uitsluitend gebonden zou zijn aan Ca, doch ten deele ook aan Mg, dit bij de bepaling van S (bij gebruik van HCl bij de carbonaatbepaling) geen invloed zou hebben, aangezien het hier gaat om de basen-aequivalenten als carbonaat aanwezig. Gaat het om de bepaling van de *kalk* gebonden aan klei en humus dan maakt men bij de aanwezigheid van  $\text{MgCO}_3$  wel een fout, waarop van BEMMELEN <sup>1)</sup> reeds vroeger gewezen heeft.

Volgens HISSINK <sup>2)</sup> zouden in ons humide klimaat de carbonaat houdende gronden geen koolzure magnesia doch alleen koolzure kalk bevatten. HISSINK beroept zich in de eerste plaats op een onderzoek van MAC INTIRE <sup>3)</sup> maar tracht dan zelf het absolute bewijs voor de afwezigheid van  $\text{MgCO}_3$  in onze kleigronden te geven. Ware  $\text{MgCO}_3$  aanwezig, dan zou — evenals bij aanwezigheid van  $\text{CaCO}_3$  — bij extractie met  $\text{NH}_4\text{Cl}$  meer MgO in oplossing moeten gaan dan bij extractie met NaCl. Dit bleek echter niet het geval te zijn voor de zes onderzochte kleigronden, die alle zeer rijk aan carbonaten waren. Verder wijst HISSINK erop, dat hij bij extractie van twee kleigronden, rijk aan carbonaten, met normaal  $\text{NH}_4\text{Cl}$  in de eerste kwart liter 0,003 en 0,004 % MgO vond, terwijl in de 2de kwart liter geen spoor MgO aanwezig was „Indien deze gronden  $\text{MgCO}_3$  bevatten, dan zou toch wel meer dan enkele duizendste procenten aan MgO in oplossing verschenen zijn.”

Er is ongetwijfeld voor deze redeneering veel te zeggen, doch de vraag blijft open, of het  $\text{MgCO}_3$  niet in een vorm aanwezig kan zijn, die met  $\text{NH}_4\text{Cl}$  niet in reactie treedt. Wij wijzen hier op de moeilijke aantastbaarheid van magnesiet door azijnzuur.

Thans moeten wij in verband met de kwestie die ons bezighoudt de aandacht vestigen op het volgende.

Sedert lang is bekend, dat men bij de bepaling van  $\text{CO}_2$  in grond en in sommige mergelsoorten met HCl hogere waarden vindt dan met azijnzuur. A. MAYER <sup>4)</sup> kwam tot de conclusie, dat dit moet worden toegeschreven aan de aanwezigheid van ferro-carbonaat en schreef daarom ter bepaling van het  $\text{CaCO}_3$ -gehalte in mergel en grond het gebruik van azijnzuur voor, aangezien ferro-carbonaten daardoor niet ontleed zouden worden.

De vraag, of men in onze kleigronden wel voornamelijk met *ferro-carbo-*

<sup>1)</sup> *Landw. Vers. St.*, 37, 1889, 358.

<sup>2)</sup> *Verslagen van Landbouwk. Onderz.*, XXLV, 1920, 166.

<sup>3)</sup> *Journ. of Agric. Res.* III, 1914, 79.

<sup>4)</sup> Eine notwendige Modifikation der Bestimmung des kohlensäuren Kalkes in Mergeln und Ackererden. *Landw. Vers. Stat.*, 51, 1899, 339.

naten te maken heeft, kunnen we hier laten rusten. Indien inderdaad het hoogere  $\text{CO}_2$ -gehalte, dat men bij gebruik van  $\text{HCl}$  vindt, uitsluitend afkomstig zou zijn van ijzercarbonaten zou de zaak zeer eenvoudig zijn: men zou ter bepaling van  $\text{S}$  het  $\text{CaCO}_3$ -gehalte van den grond beslist met azijnzuur moeten bepalen, aangezien men bij gebruik van  $\text{HCl}$  een te hoog gehalte aan  $\text{CaCO}_3$  en derhalve een te lage  $\text{S}$ -waarde zou vinden. Terloops zij opgemerkt, dat de ijzercarbonaten bij de bepaling van  $\text{S}$  met 0,1n- $\text{HCl}$  geen moeilijkheden opleveren, aangezien deze carbonaten wel  $\text{HCl}$  verbruiken doch bij de titratie het gevormde ijzerchloride (evenals eventueel aanwezig aluminiumchloride) gehydrolyseerd en het teruggevormde  $\text{HCl}$  met het onverbruikte  $\text{HCl}$  getitreerd wordt. Bij de  $\text{T-S}$  bepaling is het bij de aanwezigheid van ijzercarbonaten onverschillig of men azijnzuur of  $\text{HCl}$  gebruikt, mits men voor en na de behandeling van den grond met  $\text{CaCO}_3$  maar hetzelfde zuur gebruikt.

Nu doet zich echter het verschijnsel voor, dat het verschil tusschen de hoeveelheid  $\text{CO}_2$ , welke door  $\text{HCl}$  en die, welke door azijnzuur uit den kleigrond wordt vrijgemaakt, grooter wordt naarmate het carbonaatgehalte van den grond stijgt. Dit blijkt zeer duidelijk uit tabel 8, waarin het verschil is aangegeven voor 291 monsters, welke van December 1928 t/m September 1930 in verband met de bepaling van het humusgehalte volgens de gloeiverliesmethode — het humusgehalte te hoog zijnde ( $> 5\%$ ) voor toepassing der methode-ISTSCHEREKOV — ook met  $\text{HCl}$  op  $\text{CO}_2$ -gehalte werden onderzocht.

TABEL 8.

$\text{CaCO}_3$ met azijnzuur. ( $\text{CaCO}_3$ bestimmt mit Essigsäure.)	Gemidd. $\text{CaCO}_3$ -geh. (Mittelzahlen.)		$\text{HCl}$ hooger dan azijnzuur. ( $\text{HCl}$ höher als Essigsäure.)	Aantal monsters. (Probenzahl.).
	Azijnzuur. (Essigsäure.)	$\text{HCl}$ .		
%	%	%		
0 — 0,11	0,06	0,12	0,06	58
0,11— 0,21	0,15	0,28	0,13	40
0,21— 0,51	0,31	0,58	0,27	44
0,51— 0,81	0,64	1,06	0,42	37
0,81— 1,21	1,01	1,52	0,51	24
1,21— 3,01	2,03	2,88	0,85	42
3,01— 5,01	3,61	4,66	1,05	26
5,01—16,5	7,85	9,26	1,41	20

De volgende tabel (9) geeft naast elkaar de  $\text{CaCO}_3$ -cijfers volgens de methode SCHEIBLER met azijnzuur en die, welke berekend werden uit de gewichts-analytische  $\text{CO}_2$ -bepaling, waarbij voor de ontleding gebruik gemaakt werd van  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 : 6 bij kookhitte.

(28) A. 280.

TABEL 9.

Anal. GO.	Polder.		CaCO <sub>3</sub> .		
			Scheibler Aziynzuur (Essigsäure.)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Gew.anal.	Vershil (Differenz.)
			%	%	%
81	Reiderwolderpolder . . . . .	B <sup>1</sup>	7,45	9,13	1,7
82	id. 1862. . . . .	O	8,94	10,54	1,6
83	Finsterwolderpld. (Ebbens) . .	B	7,09	8,34	1,2
84	id. 1819. . . . .	O	8,46	9,80	1,3
77	id. (Stikker) . .	B	6,41	7,75	1,3
78	id. 1819 . . . . .	O	8,21	9,34	1,1
75	Oostwolderpolder . . . . .	B	4,18	5,45	1,3
76	id. 1769 . . . . .	O	6,70	8,02	1,3
79	Nieuwland . . . . .	B	1,15	2,07	0,9
80	id. 1701 . . . . .	O	3,95	4,87	0,9

<sup>1)</sup> B = Ackerkrume. O = Untergrund.

Uit deze cijfers, die betrekking hebben op mengmonsters van onze observatievelden in de Dollardpolders blijkt, dat het verschil het grootst is bij den jongsten polder met het hoogste CaCO<sub>3</sub>-gehalte en aanmerkelijk lager bij den oudsten der onderzochte polders met een zeer veel lager CaCO<sub>3</sub>-gehalte. Bij de polders van tusschenliggenden ouderdom en met tusschenliggend CaCO<sub>3</sub>-gehalte zijn de verschillen vrijwel constant.

TABEL 10a.

**Dollardgronden.**  
(Dollardböden).

Anal. N <sup>o</sup> .		CaCO <sub>3</sub> .		
		Scheibler		Vershil (Differenz)
		Aziynzuur (Essigsäure)	HCl.	
		%	%	%
Kw.137	Kwelder 1921 thans Carel Coenraadpld. (Groden in 1921, jetzt C.C. pld).	8,67	10,48	1,81
Kw 41	idem . . . . .	8,50	10,41	1,91
Do 19	Slikgrond in den Dollard . . . . . (Watterde aus dem Dollard).	8,16	10,11	1,95
DO 55	idem . . . . .	7,20	9,44	2,24
Kw 75	Kwelder 1921 thans C.C. polder .	6,27	7,77	1,50

In tabel 10a zijn nog enkele  $\text{CaCO}_3$ -bepalingen (SCHEIBLER met azijnzuur en met  $\text{HCl}$ ) vermeld, uitgevoerd in nog jongeren Dollardgrond, nl. grond van de kwelder en van de nog onbegroeide slikgronden in den Dollard; de verschillen zijn hier, op één na, nog iets grooter dan bij den grond uit den Reiderwolderpolder in tabel 9.

TABEL 10b.

**Biesbosch-gronden.***(Hauptsächlich Korbweiden südlich von Dordrecht).*

Anal. N°.		$\text{CaCO}_3$		
		Scheibler		Verschil (Differenz.)
		Azijnzuur (Essigsäure.)	$\text{HCl}$ .	
30a	Elsplaat . . . . .	10,11	11,40	1,3
1a	Zwartenhoek. W . . . . .	9,90	12,09	2,2
31a	Elsplaat . . . . .	9,23	11,91	2,7
38a	Zuiderplaat . . . . .	8,71	12,04	3,3
24a	Zwanenplaat . . . . .	8,54	10,87	2,3
33a	Elsplaat . . . . .	8,14	11,54	3,4
32a	id . . . . .	6,79	9,15	2,4
46a	Alloysenpolder 1652 . . . . .	8,24	10,66	2,4

Tabel 10b geeft dezelfde cijfers voor monsters, welke in 1923 in het sedert bedijkte gedeelte van den Zuidhollandschen Biesbosch genomen werden (een der monsters is afkomstig uit den aangrenzenden Alloysenpolder). Het valt op, dat de verschillen tusschen SCHEIBLER-azijnzuur en SCHEIBLER- $\text{HCl}$  over het algemeen nog grooter zijn dan bij de jongste en dus  $\text{CaCO}_3$ -rijkste Dollardgronden; in twee gevallen stijgt het verschil zelfs boven 3 %. Het schijnt dus dat de grondsoort hier ook een rol speelt.

Het is op het eerste gezicht vreemd, dat de carbonaten, welke niet door azijnzuur ontleed worden, wel op den duur uit den grond verdwijnen dus blijkbaar in  $\text{CO}_2$ -houdend water oplossen. Tracht men, zooals wij boven deden, het feit dat door  $\text{HCl}$  meer  $\text{CO}_2$  wordt vrijgemaakt dan door middel van azijnzuur, te verklaren door aan te nemen, dat  $\text{CaCO}_3$ -deeltjes omhuld zijn met ijzerverbindingen (hydroxyden, carbonaten, fosfaten), dan zou dit omhulsel bij het ouder worden van den grond langzamerhand in oplossing moeten gaan om bij het optreden der zure reactie geheel te verdwijnen. Zouden hier, voor zoover men met ijzeromhullingen te maken heeft, reductieprocessen een rol

spelen, dan zou men de oplossing der omhullingen en het toegankelijk worden der  $\text{CaCO}_3$ -kernen voor de oplossende werking van het azijnzuur eerst verwachten, als door het slechter worden der structuur tengevolge van kalkgebrek, het reductieproces in den grond een belangrijker rol gaat spelen. Uit tabel 8 ziet men evenwel, dat reeds bij daling van het  $\text{CaCO}_3$ -gehalte tot 2 à 3 %, waarbij de structuur als regel nog niet geleden heeft, het verschil tusschen de met HCl en met azijnzuur vrijgemaakte hoeveelheid  $\text{CO}_2$  reeds aanmerkelijk is afgenomen.

Wij willen thans in verband met deze kwestie de cijfers uit tabel 11 beschouwen. De monsters zijn weer allen afkomstig uit het Dollardgebied.

TABEL 11.

Monster. (Probe.)	$\text{CaCO}_3$			S		T		V	
	HCl.	Azijn- zuur. (Essig- säure.)	Verschil. (Diffe- renz.)	berekend met (berechnet mit)		berekend met (berechnet mit)		HCl.	Azijn- zuur. (Essig- säure.)
				$\text{CaCO}_3$ - HCl.	$\text{CaCO}_3$ azijn- zuur.	S-HCl.	S-azijn- zuur. (Essig- säure.)		
	%	%	%	mE	mE	mE	mE	%	%
PB 3	5,54	4,53	1,01	39,5	59,7	40	60	100	100
ON 6	3,58	2,31	1,27	38,4	63,8	38	64	100	100
ON 2	3,18	2,01	1,17	37,6	61,0	38	61	99	100
GO 79	2,12	1,23	0,89	46,3	64,1	46	64	100	100
PB 2	1,75	1,08	0,67	45,6	59,0	47	61	97	98
ON 5	1,85	0,88	0,97	42,1	61,5	42	62	100	100
ON 1	1,42	0,65	0,77	38,4	53,8	42	57	93	95
PB 10	1,13	0,60	0,53	48,3	58,9	51	61	95	96
„ 13	1,02	0,55	0,47	48,5	57,9	51	61	95	95
„ 1	0,59	0,36	0,23	49,2	53,8	52	57	95	95
„ 9	0,71	0,36	0,35	45,8	52,8	48	55	95	96
„ 12	0,48	0,31	0,17	49,3	52,7	52	55	95	96
„ 16	0,41	0,23	0,18	47,9	51,5	51	54	95	95
„ 15	0,34	0,16	0,18	48,4	52,0	50	54	97	97

## TOELICHTING BIJ TABEL 11.

De cijfers voor  $\text{CaCO}_3$  zijn gemiddelden van minstens 2 bepalingen. T—S werd bepaald met azijnzuur; het verschil in de T-waarden der beide kolommen is dus uitsluitend het gevolg hiervan, dat hij de S-bepaling van de totale in 0,1 n-HCl opgeloste hoeveelheid basen een hoeveelheid basen werd afgetrokken, corresponderende met het  $\text{CO}_2$  in het eene geval vrijgemaakt door HCl, in het andere geval door azijnzuur. Hetzelfde geldt voor de kolommen V-HCl en V-azijnzuur.

(PB = Proefboerderij te Nieuw Beerta, GO 79 = observatieveld in het Nieuwland van 1701; O.N. = Oud Nieuwland van 1665). Terloops zij opgemerkt, dat ook hier weer het verschil tusschen  $\text{CaCO}_3$ -zoutzuur en  $\text{CaCO}_3$ -azijnzuur daalt met de afname van het  $\text{CaCO}_3$ -gehalte. De bedoeling van deze tabel is evenwel om na te gaan, welken invloed het heeft op de S, T en V-waarden, indien men bij de S-bepaling in mindering brengt de basenaequivalenten, berekend uit het  $\text{CO}_2$ , dat uit den grond wordt vrijgemaakt door HCl inplaats van door azijnzuur. Bij de T—S-bepaling werd azijnzuur gebruikt.

Het valt nu op, dat bij gebruik van HCl de laagste waarden voor S en T worden gevonden bij de hoogste gehalten aan carbonaten, terwijl bij gebruik van azijnzuur, zooals wij vroeger reeds zagen, het omgekeerde het geval is. Dit moet wijzen op een fout in de analyse, omdat men bij een hoger  $\text{CaCO}_3$ -gehalte van den grond een hoogere verzadiging, dus een hoogere S-waarde, zeker niet het omgekeerde kan verwachten. Hieruit volgt o.i. dat, ingeval men bij de S-bepaling de basenaequivalenten aftrekt, corresponderende met het door zoutzuur uit den grond vrijgemaakte  $\text{CO}_2$ , men *te veel* niet-adsorptief gebonden basen in mindering brengt, waaruit, naar wij meenen, mag afgeleid worden, dat een deel van dit  $\text{CO}_2$  niet aan Ca of Mg gebonden is, doch aan Fe.

Indien de onbekende carbonaten (wèl door HCl, niet door azijnzuur ontleedbaar), geheel zouden bestaan uit  $\text{MgCO}_3$  zoo zou men, verondersteld dat de werkelijke T-waarde inderdaad voor een en dezelfde grondformatie bij gelijk gehalte aan adsorptiecomplex constant is, met *azijnzuur* voor T met het  $\text{CO}_2$ -gehalte *afnemende* T-waarden moeten vinden; met *HCl* zou men dan echter *constante* waarden voor T moeten vinden. Indien de onbekende carbonaten geheel uit *ijzercarbonaten* zouden bestaan, zoo zou men met *azijnzuur* *constante* met *HCl* daarentegen bij dalend  $\text{CaCO}_3$ -gehalte *toenemende* T-waarden moeten vinden. Gezien het feit, dat volgens tabel 11 de verandering van de T-waarde in verband met het carbonaatgehalte in tegengestelde richting verloopt als men azijnzuur door HCl vervangt, heeft men naar het schijnt met een combinatie van de beide boven veronderstelde gevallen te maken en rijst dus de vraag, of de onbekende carbonaten niet ten deele uit  $\text{MgCO}_3$  ten deele uit ijzercarbonaten bestaan.

Omtrent de aanwezigheid van  $\text{MgCO}_3$  zou men vermoedelijk wel een aanwijzing kunnen krijgen door bij enkele monsters met een hoog en enkele monsters met een laag carbonaatgehalte van dezelfde grondformatie de verhouding tusschen de verschillende basen ( $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  en  $\text{Na}_2\text{O}$ ) in het 0,1n-HCl-extract te bepalen; bij de gronden met een hoog carbonaatgehalte zou MgO meer op den voorgrond moeten treden.

Er zij op gewezen, dat de moeilijkheden, welke wij hier behandelen, zich slechts voordoen bij gronden met  $\text{CaCO}_3$  en die dus de volledige verzadiging



naderen. De invloed van de zooveel lagere S-waarden bij gebruik van HCl op de V-waarden is, zooals uit de beide laatste kolommen van tabel 11 blijkt, gering; dit komt doordat ook de T-waarden evenveel lager gevonden worden daar T gelijk is aan  $S + (T-S)$  en voor T—S dezelfde waarden in rekening worden gebracht. Praktisch is de kwestie van de onbekende carbonaten, naast  $\text{CaCO}_3$  in den grond aanwezig, voor de V-bepaling dus niet van heel veel belang. Aanleiding om voor de S-bepaling de in den grond aanwezige carbonaten met HCl inplaats van met azijnzuur te bepalen, bestaat er op grond onzer bevindingen dus niet. Misschien benadert men de juiste waarden voor S en T nog het best door het gemiddelde in rekening te brengen van het met HCl en met azijnzuur gevonden  $\text{CO}_2$ -gehalte; men vindt dan T-waarden die, zooals uit tabel 11 gemakkelijk is te zien, vrijwel onafhankelijk zijn van het carbonaatgehalte van den grond.

Wij kunnen hier nog opmerken, dat ook als men bij de S-bepaling de door HCl ontleedbare carbonaten als  $\text{CaCO}_3$  in aftrek brengt, men toch nog T-waarden vindt, die hooger liggen dan de T-waarden voor de monsters zonder carbonaten (zie de tabellen 1, 2, 7 en 11). Verder zouden wij nog willen wijzen op de sterke daling van T bij extractie van den grond met  $\text{CO}_2$ -houdend water (tabel 7a). Het monster PB 48 bevatte slechts 0,29 %  $\text{CaCO}_3$ , bepaald met azijnzuur; met HCl zal vermoedelijk 0,2 % hooger gevonden worden (zie tabel 8 en 11) corresponderende met ongeveer 4 mE. T zou door de fout in de  $\text{CaCO}_3$ -bepaling in den oorspronkelijken grond dus hoogstens 4 mE te hooger gevonden kunnen zijn, terwijl de daling van T tengevolge van de extractie 13 mE bedroeg. Er blijft dus reden bestaan om te vermoeden, dat er, nadat alle carbonaten uit den grond uitgespoeld zijn, een werkelijke daling der T-waarde optreedt, zoolang daarvoor geen andere fout in de bepaling van S en T—S met zekerheid als oorzaak kan aangewezen worden.

Tenslotte hebben wij bij dezelfde monsters als in tabel 11 genoemd nog nagegaan, welken invloed het zou hebben, indien men ook bij de T—S-bepaling HCl inplaats van azijnzuur zou gebruiken. Wij verwachtten, dat het gebruik van azijnzuur of van HCl geen verschil zou geven, tenzij de op blz. 720 geopperde veronderstelling juist bleek te zijn nl. deze, dat een deel der onbekende carbonaten, welke in den oorspronkelijken grond niet toegankelijk zijn voor azijnzuur, dit wel zouden worden door de behandeling van den grond met  $\text{CaCO}_3$ . In dit geval zou men dus bij gebruik van azijnzuur te lage T—S waarden vinden <sup>1)</sup>. Inderdaad vonden wij bij de T—S bepaling met HCl hogere cijfers

<sup>1)</sup> Uit de 2de kolom van tabel 12 (T—S met azijnzuur) blijkt, dat in 4 gevallen voor T—S zelfs een negatieve waarde werd gevonden, d.w.z. dat na behandeling met  $\text{CaCO}_3$  door azijnzuur méér  $\text{CO}_2$  vrijkwam dan overeenkomt met de hoeveelheid  $\text{CO}_2$  in den oorspronkelijken grond aanwezig, vermeerderd met het  $\text{CO}_2$  uit het toegevoegde  $\text{CaCO}_3$ . Dit zou kunnen wijzen op het toegankelijk worden van  $\text{CaCO}_3$ -deeltjes voor de werking van het azijnzuur.

dan met azijnzuur, zooals blijkt uit tabel 12, doch slechts bij de 6 eerste, carbonaatrijkste gronden;

TABEL 12.

Monster. (Probe).	T-S met azijnz. (mit Essigs.)	S (CaCO <sub>3</sub> HCl).	T-S met HCl. (mit-HCl).	T.	V.
	mE.	mE.	mE.	mE.	%
PB 3	— 2,4	39,5	7,1	47	85
ON 6	— 0,1	38,4	3,9	42	91
„ 2	0,2	37,6	3,7	41	91
GO 79	— 0,7	46,3	3,8	50	92
PB 2	1,5	45,6	3,3	49	93
ON 5	— 1,6	42,1	2,7	45	94
ON 1	3,1	38,4	1,5	40	96
PB 10	2,5	48,3	1,5	50	97
„ 13	2,8	48,5	1,7	50	97
„ 1	2,8	49,2	2,1	51	96
„ 9	2,2	45,8	1,7	48	96
„ 12	2,4	49,3	1,9	51	96
„ 16	2,6	47,9	2,3	50	95
„ 15	1,5	48,4	2,6	51	95

bij de overige 8 monsters, met uitzondering van het laatste monster, werden iets lagere T—S-waarden gevonden. De T-waarden zijn dientengevolge voor de 6 eerste monsters ook duidelijk gestegen, terwijl die der overige monsters weinig verandering ondergingen. Berekent men nu de V-waarden dan komt men tot het zonderlinge resultaat, dat de monsters met 0,88—4,53 % CaCO<sub>3</sub> (azijnzuur) een *lageren* verzadigingstoestand zouden hebben dan de overige monsters met minder CaCO<sub>3</sub>. Dit nu mag wel als onmogelijk beschouwd worden, zoodat zich de vraag voordoet, of niet in de analyse een oorzaak voor dit vreemde resultaat te vinden is. Is er een oorzaak te vinden voor een *te hooge* T—S- dus een *te hooge* T-waarde?

De waarde voor T—S wordt berekend uit het verschil van twee CO<sub>2</sub>-bepalingen; een *te hooge* waarde vindt men, indien bij de CO<sub>2</sub>-bepaling na behandeling van den grond met CaCO<sub>3</sub> *minder* CO<sub>2</sub> door HCl wordt vrijgemaakt dan in overeenstemming is met de door het adsorptie-complex ontlede hoeveelheid CaCO<sub>3</sub>, welke hoeveelheid bij totaal verzadigde gronden nul is. Dit is slechts mogelijk indien er bij de behandeling van den grond met CaCO<sub>3</sub> en het daarop volgende drogen in de waterdroogstoof bovendien nog carbonaten

ontleed worden en  $\text{CO}_2$  ontwijkt. Wij hebben ons er door het volgende onderzoek van overtuigd, dat een dergelijke ontleding inderdaad plaats heeft.

Van drie der monsters, welke met  $\text{HCl}$  een hogere T—S-waarde geven, werd een hoeveelheid met water aangeroerd en na 2 dagen in de droogstoof gedroogd, zooals dit bij de bepaling van T—S plaats heeft. Daarna werd met  $\text{HCl}$  het  $\text{CO}_2$  bepaald en tegelijkertijd werd deze bepaling uitgevoerd met een gelijke hoeveelheid van den oorspronkelijken grond. De uitkomst dezer bepalingen (in duplo) vindt men in tabel 13. Inderdaad worden wat lager  $\text{CO}_2$ -cijfers gevonden. Wel dekken de gevonden verschillen, uitgedrukt in mE per 100 g grond niet geheel de verschillen in de T-waarden (tabel 11, kolom 7 en tabel 12 kolom 5), resp. 7, 4 en 3 mE, maar men bedenke, dat de

TABEL 13.

	CaCO <sub>3</sub> met HCl bepaald. (CaCO <sub>3</sub> bestimmt mittels HCl.)			
	Oorspronkelijke aan de lucht gedroogde grond. (Ursprünglicher an der Luft getrockneter Boden.)	Met water behandelde en in de droogstoof gedroogde grond. (Mit Wasser behandelter und im Trockenschrank getrockneter Boden.)	Teruggang van het CaCO <sub>3</sub> -gehalte. (Abnahme des CaCO <sub>3</sub> - gehaltes.)	
	%	%	%	mE
PB 3	5,49	5,21	0,28	5,6
ON 6	3,51	3,45	0,06	1,2
ON 2	3,15	3,04	0,11	2,2

nauwkeurigheid der  $\text{CO}_2$ -bepalingen, en door de dishomogeniteit van den grond en door de beperkte nauwkeurigheid der methode-SCHIEBLER, wel iets te wenschen overlaat; vroeger (zie tabel 11) werden, óók als gemiddelden van duplo-bepalingen, iets hogere cijfers gevonden voor het  $\text{CaCO}_3$ -gehalte ( $\text{HCl}$ ) dezer drie monsters.

Brengt men de boven gevonden verschillen in mindering van de (T—S)-waarden bepaald met  $\text{HCl}$  (tabel 12), dan vindt men de V-waarden 96, 93 en 96, inplaats van 85, 91 en 91.

Uit het voorafgaande en vooral uit de onwaarschijnlijke V-waarden in tabel 12, waarop reeds de aandacht werd gevestigd, volgt dat het gebruik van zoutzuur bij de bepaling van T—S verworpen moet worden.

Niet alleen bij gebruik van  $\text{HCl}$  doch ook bij gebruik van azijnzuur vindt men  $\text{CO}_2$ -verlies bij bevochtiging en daaropvolgende droging van den grond

in de waterdroogstoof, zij het dan ook dat dit verlies minder groot schijnt te zijn dan bij gebruik van HCl, zooals uit tabel 14 blijkt.

Het is niet onmogelijk, dat men hier te maken heeft met bicarbonaten in den aan de lucht gedroogden grond. Voor een nauwkeurige carbonaatbepaling in den grond zou men dus eigenlijk deze bicarbonaten moeten ontleden door de door ons toegepaste behandeling van den grond; misschien kan men wel volstaan met den luchtdrogen grond eenigen tijd in de waterdroogstoof te verhitten.

TABEL 14.

	CaCO <sub>3</sub> met azijnzuur bepaald. (CaCO <sub>3</sub> bestimmt mittels Essigsäure.)			
	Oorspronkelijk aan de lucht gedroogde grond. (Ursprünglicher an der Luft getrockneter Boden.)	Met H <sub>2</sub> O behandelde en in de droogstoof gedroogde grond. (Mit Wasser behandelte und im Trockenschrank getrocknete'r Boden.)	Teruggang van het CaCO <sub>3</sub> -gehalte. (Abnahme des CaCO <sub>3</sub> - gehaltes.)	
	%	%	%	mE
PB 3	4,50	4,40	0,10	2,0
ON 6	2,48	2,38	0,10	2,0
ON 2	2,08	2,06	0,02	0,4

Voor de V-bepaling is de hier beschreven schijnbare afname van het CaCO<sub>3</sub>-gehalte niet van beteekenis, omdat dit verschijnsel zich slechts voordoet bij gronden met een hoog CaCO<sub>3</sub>-gehalte, waarbij slechts bij uitzondering aanleiding zal bestaan om een V-bepaling uit te voeren.

Uit de voorafgaande beschouwingen volgt, dat er in de door ons toegepaste S en (T—S)-bepaling enkele fouten kunnen schuilen, doch voornamelijk, zooals het onderzoek tot nu toe leerde, bij toepassing op gronden met grootere hoeveelheden CaCO<sub>3</sub>. Bij *onverzadigde* gronden — en alleen voor deze heeft de V-bepaling feitelijk beteekenis —, zijn deze fouten, voor zoover wij dat tot nu toe konden nagaan, gering. Toch is het van belang ook bij de CaCO<sub>3</sub>-houdende gronden, de S en (T—S)-bepaling nader op eventueele fouten te onderzoeken, omdat slechts bij vermindering van deze fouten met zekerheid uitgemaakt zal kunnen worden, of het interessante verschijnsel der afname van het adsorptievermogen van den grond (daling der T-waarde) bij het ouderworden schijnbaar of werkelijk is.

### Zijn de $\text{CaCO}_3$ -resten in onverzadigde kleigronden onwerkzaam?

Wij hebben gezien, dat ook kleigronden, die nog ruim 0,5 %  $\text{CaCO}_3$  bevatten, toch uit toegevoegd  $\text{CaCO}_3$  kalk kunnen opnemen en dus volgens onze methode onverzadigd zijn. De vraag dringt zich op, waarom de onverzadigde klei-humus deze resten  $\text{CaCO}_3$  niet heeft opgenomen. Is dit hieraan toe te schrijven, dat de resteerende  $\text{CaCO}_3$ -deeltjes verspreid in den grond voorkomen en het evenwicht zich slechts in de onmiddellijke omgeving dezer deeltjes heeft ingesteld, of zijn zij, hetzij door grotere afmetingen, hetzij door omhulling minder werkzaam? Wij hebben getracht een antwoord op deze vraag te krijgen door enkele dezer monsters aan de bewerking der (T—S)-bepaling doch zonder toevoeging van  $\text{CaCO}_3$  te onderwerpen, dat wil dus zeggen door den grond met water aan te roeren, 2 dagen te laten staan, vervolgens in de waterdroogstoof te drogen en tenslotte opnieuw een  $\text{CaCO}_3$ -bepaling uit te voeren. Uit de cijfers in tabel 15 kan men zien, in hoeverre de in den grond aanwezige koolzure kalk in reactie is getreden.

TABEL 15.

Analyse No.	V.	$\text{CaCO}_3$	
		in den oorspronkelijken grond. (in ursprünglichen Boden.)	in den met $\text{H}_2\text{O}$ behandelten grond als bij (T—S)-bepaling. (in dem wie bei der (T—S)-bestimmung behandelten Boden.)
	%	%	%
ON 1	95	0,63	0,62
PB 28	94	0,37	0,30
„ 9	96	0,31	0,29
„ 16	95	0,18	0,17
„ 15	96	0,19	0,19
„ 47	89	0,04	0,04
„ 26	90	0,02	0,02
Sehr fein vermahlen:			
ON 1	95	0,57	0,53
PB 28	94	0,35	0,28
„ 9	96	0,30	0,29

Slechts bij PB 28 is een hoeveelheid  $\text{CaCO}_3$  van eenige beteekenis door de bovengenoemde behandeling van den grond ontleed geworden, nl. 0,07 %, overeenkomende met 1,4 mE per 100 g grond, hetgeen een stijging der V-waarde

beteekent van ongeveer 3 %. Afgezien hiervan zijn de  $\text{CaCO}_3$ -resten in deze gronden dus inderdaad in een inactieven vorm aanwezig. Om na te gaan, of zeer fijn wrijven van den grond hierin nog verandering kan brengen werd 50 g der drie eerste monsters in een achtaatmortier extra fijn gewreven; in 20 g van den fijngewreven grond werd direct een  $\text{CaCO}_3$ -bepaling uitgevoerd, terwijl bij een andere hoeveelheid van 20 g eerst de behandeling met water als bij de (T—S)-bepaling vooraf ging. Blijkens de cijfers in de tabel heeft het fijnwrijven geen invloed gehad. Men moet dus wel tot de conclusie komen, dat de laatste  $\text{CaCO}_3$ -resten in den grond door omhulling met een of andere stof, mogelijk ijzeroxyde, niet in wisselwerking kunnen treden met de reeds onverzadigde klei-humus.

#### **Toepassing der $\text{CaCO}_3$ -methode bij het onderzoek van den grond van enkele bekalkingsproefvelden.**

##### *a. Het bekalkingsproefveld op perceel 11 der Proefboerderij te Nieuw Beerta (Pr 79).*

In 1928 werd op een der perceelen en wel op perceel 11, gelegen achter de boerderij in het zgn. Binnenland van Nieuw Beerta, een bekalkingsproefveld aangelegd. Deze grond is binnengekomen door het leggen van den dijk, welke geloopt heeft van het Marijke over Drieborg en Nieuw Beerta naar de omgeving van Winschoterzyl. Van het Marijke tot kort voor Beersterhoogen vindt men dezen dijk terug in den straatweg; daarna boog de dijk zich meer zuidwaarts naar Winschoterzyl. Het beloop van het laatste gedeelte van den dijk wordt nog aangegeven door een paar kolken. Wanneer deze dijk gelegd werd, is onbekend. ACKER STRATINGH en VENEMA <sup>1)</sup> veronderstellen, dat dit omstreeks 1550 gebeurd moet zijn. In ieder geval heeft men hier te doen met een van de oudste inpolderingen aan den Dollard. De hooge ouderdom blijkt ook duidelijk uit het feit, dat de grond in de laag 0—20 cm geen  $\text{CaCO}_3$  meer bevat. Ook de laag 20—40 cm heeft nagenoeg alle koolzure kalk verloren; op enkele plaatsen werd nog hoogstens 0,3 %  $\text{CaCO}_3$  aangetroffen. De reactie van boven- en ondergrond is zwak zuur; de pH is gemiddeld resp. 6,1 en 6,7. Men heeft hier dus te doen met een vrij sterk uitgeloogden Dollardgrond. Zooals ook blijkt uit de cijfers voor het CaO-gehalte en voor den kalktoestand (CaT), bepaald volgens de methode van HUTCHINSON, in tabel 16, die de gemiddelde samenstelling geeft van den grond van het proefveld vóór den aanleg in Augustus 1928.

---

<sup>1)</sup> *De Dollard*, blz. 127, 1855.

TABEL 16.

Gemiddelde samenstelling van den grond op het proefveld Pr 79, gelegen op perceel 11 v. d. Proefboerderij te Nieuw-Beerta.

(Mittlere Zusammensetzung des Bodens auf dem Versuchsfeld Pr 79, Parzelle 11 der Versuchswirtschaft in Nieuw Beerta. Dollardton).

Zand. (Sand) > 20 $\mu$	Klei. Ton. < 20 $\mu$	Hu- mus.	CaCO <sub>3</sub>	CaO geb. aan klei en humus. (CaO geb. an Ton u. Humus.)	CaT Kalktoestand. (Kalkzustand). HUTCHINSON.	CaO per 1000 klei-humus <sup>1)</sup> . (CaO p. 1000 T „Ton-Humus“)		pH.
						i. d. grond.	bij CaT 0 bei CaT 0	
% 25,4	% 71,0	% 3,6 <sup>2)</sup>	% 0	% 0,658	— 5,2	30,8	36,0	6,1

Het proefveld werd in Augustus 1928 aangelegd met 5 objecten in 4-voud. De bedoeling was bij object I niet alleen de klei-humus met CaO te verzadigen, doch tevens om een voorraad CaCO<sub>3</sub> in den grond te vormen van 2 %, aan de veldjes van object II niet meer CaO toe te voegen dan voor verzadiging noodig was terwijl bij object III de kalktoestand op 0 gebracht zou worden. Object IV vertegenwoordigde den oorspronkelijken grond terwijl bij object V door toevoeging van bloem van zwavel de grond nog verder ontkalkt zou worden en wel tot een kalktoestand — 10. De koolzure kalk werd het eerste jaar nog niet gegeven; dit gebeurde eerst in 1930, in welk jaar tevens de verschillende veldjes der objecten III en V door aanwending van CaO (resp. zwavel) nader bij den gewenschten kalktoestand werden gebracht. De objecten I en II waren dus in 1929 en 1930 nog gelijk. Het volgende staatje geeft de hoeveelheden toegevoegde (resp. onttrokken) kalk en koolzure kalk aan.

In de in de achtereenvolgende jaren na den oogst genomen grondmonsters werden V-bepalingen uitgevoerd; uit de monsters van de afzonderlijke veldjes werd voor ieder object een mengmonster samengesteld. De uitkomsten van dit onderzoek vindt men in tabel 17, waarin tevens zijn opgenomen de cijfers

<sup>1)</sup> „Klei-humus“ =  $\frac{1}{4}$  klei + humus.

<sup>2)</sup> Dit cijfer is ongeveer 1 % hooger dan bij den grond uit de door ons onderzochte jongere Dollardpolders (zie tabel 19). Mogelijk hangt dit samen met de geringere doorlatendheid van dezen ouden kleigrond. De toekomst zal moeten leeren, of het humusgehalte onder den invloed van draineering en bekalking zich op een lager niveau zal in stellen.

Object.	Augustus 1928.	Augustus 1930.
I	13 760 kg CaO per ha	28 080 kg CaCO <sub>3</sub> per ha
II	13 760 " " " "	—
III	2 250 " " " "	Gemiddeld 854 kg CaO per ha <i>Im Durchschnitt 854 kg CaO je ha</i>
IV	—	—
V	2 000 kg CaO per ha onttrokken (entzogen)	Gemiddeld 1400 kg CaO per ha ont- trokken <i>Im Durchschnitt 1400 kg CaO je ha</i> <i>entzogen.</i>

voor kalktoestand <sup>1)</sup> CaCO<sub>3</sub>- en CaO-gehalte alsmede pH. Deze laatste cijfers zijn de gemiddelden van de vroeger voor de afzonderlijke veldjes van ieder object gevonden cijfers.

Beschouwen we eerst de cijfers voor den kalktoestand dan zien wij, dat in 1931 nadat in Augustus 1930 de voor correctie vereischte hoeveelheid CaO bij de veldjes van object III toegevoegd, bij die van object V onttrokken was geworden, de verlangde kalktoestanden vrijwel bereikt werden. Uit de cijfers voor het CaCO<sub>3</sub>-gehalte blijkt, dat bij object I in 1931 de verlangde voorraad CaCO<sub>3</sub> inderdaad aanwezig was. Bij object II was het de bedoeling slechts de klei en humus met kalk te verzadigen; van de toegevoegde hoeveelheid CaO is echter een niet onbelangrijk gedeelte in den vorm van CaCO<sub>3</sub> achter gebleven. Het is wel als buitengesloten te beschouwen, dat deze 0,62 % CaCO<sub>3</sub> in de eerstvolgende jaren nog door de klei en humus opgenomen zal worden. Het gehalte aan CaO gebonden aan klei en humus van object II is nl. slechts 0,06 % lager dan van object I terwijl de grond van object I t. o. v. CaCO<sub>3</sub> met CaO verzadigd is (V = 100). Hoogstens zou dus nog 0,06 % CaO der koolzure kalk, overeenkomende met 0,11 % CaCO<sub>3</sub>, in de klei-humus kunnen overgaan zoodat na volledige verzadiging ongeveer 0,5 % CaCO<sub>3</sub> in den grond zou achterblijven. De hoeveelheid CaO waarmede in 1928 getracht werd het gestelde doel te bereiken, was dus te ruim genomen. Zij was berekend naar het CaO-gehalte van jongen Dollardgrond; blijkbaar is het adsorptief vermogen van dezen ouden kleigrond dus geringer dan dat van den nog jongen grond, hetgeen, zooals wij verder zullen zien, ook door andere cijfers waarschijnlijk wordt gemaakt.

Maar ook als men een hoeveelheid CaO had toegevoegd, die zonder twijfel theoretisch door de klei en humus gebonden zou kunnen worden, dan zou daarvan toch nog een deel in den vorm van CaCO<sub>3</sub> in den grond zijn achtergebleven.

<sup>1)</sup> Voor de berekening van de plus-toestanden zie blz. 716.



TABEL 17.

**Bekalkingsproefveld o. d. Proefboerderij te Nieuw Beerta.**  
*(Kalkungsversuchsfeld a. d. Versuchswirtschaft in Nieuw Beerta).*

Jaar en object.	CaT kalktoestand. (Kalk- zustand.) HUTCHINSON.	CaCO <sub>3</sub>	CaO geb. aan klei en humus. (CaO geb. an Ton u. Humus.	mE per 100 g drogen grond. (mE je 100 g Trockenboden.)			V = 100 $\frac{S}{T}$	pH.
				S.	T-S.	T.		
1928 <sup>1)</sup>								
I	— 4,8	0	0,64	30,7	8,3	39	79	—
II	— 5,2	0	0,64	30,3	9,8	40	76	—
III	— 5,1	0	0,64	29,5	9,0	39	77	—
IV	— 5,4	0	0,64	29,7	7,7	37	79	—
V	— 5,4	0	0,63	29,6	8,2	38	78	—
1929								
I	+ 5,3	0,58	0,84	38,8	1,2	40	97	—
II	+ 6,5	0,52	0,87	39,1	1,4	41	97	—
III	— 1,8	0,03	0,70	31,7	6,4	38	83	—
IV	— 5,2	0	0,61	29,2	9,9	39	75	—
V	— 8,6	0	0,58	27,4	11,9	39	70	—
1930								
I	+ 8,0	0,51	0,92	39,4	2,0	41	95	7,4
II	+ 9,5	0,51	0,95	38,9	2,5	41	94	7,4
III	— 1,8	0,02	0,72	31,8	7,8	40	80	6,5
IV	— 4,6	0	0,64	29,4	10,1	40	74	6,1
V	— 7,1	0	0,62	28,3	10,2	39	74	5,6
1931 <sup>2)</sup>								
I	+ 15,7	1,97	1,03	40,2	0,5	40	100	7,7
II	+ 10,9	0,62	0,97	39,6	2,1	42	95	7,7
III	— 0,5	0,03	0,77	33,6	5,7	39	85	6,9
IV	— 5,8	0	0,64	28,5	9,7	38	75	5,9
V	— 10,4	0	0,55	25,1	13,3	38	66	5,1

Dit blijkt wel uit object III; ondanks het feit, dat de hoeveelheid CaO, welke in 1928 werd toegevoegd, slechts voldoende was om den kalktoestand 0 te bereiken, werden hiervan in de volgende jaren nog resten als CaCO<sub>3</sub> in den grond aangetroffen.

<sup>1)</sup> Vóór de bekalking en kalkonttrekking. (*Vor der Kalkung bzw. Kalkentziehung mittels Schwefel*).

<sup>2)</sup> Na de aanvullende bekalking en kalkonttrekking in 1930. (*Nach der Ergänzungskalkung bzw. Kalkentziehung in 1930*).

Beschouwen we thans de cijfers voor den verzadigingsgraad V. In 1928, vóór de bekalking, loopen de cijfers voor de 5 objecten niet noemenswaard uiteen; de grond blijkt voor 78 % verzadigd te zijn.

De bekalking der objecten I en II in Augustus 1928 heeft den verzadigingsgraad aanzienlijk doen stijgen nl. tot 97 %, zooals het onderzoek der in Augustus 1929 genomen monsters leert. Ook de verzadigingsgraad van object III met een lichte bekalking is iets omhoog gegaan, terwijl die van object V door de toevoeging van zwavel gedaald is.

Van 1929 op 1930 veranderen de V-waarden niet van beteekenis.

De toevoeging van 28 000 kg  $\text{CaCO}_3$  aan object I in Augustus 1930 heeft den grond in den toestand van volledige verzadiging gebracht: in Augustus 1931 was  $V = 100$ . Bij object II, dat geen  $\text{CaCO}_3$  ontving bleef V ongewijzigd. Bij object III, waarbij in 1930 gemiddeld 854 kg CaO per ha werd toegevoegd om den verlangden kalktoestand 0 te bereiken, steeg V tot 85 %. Bij object IV, de oorspronkelijke grond, bleef V ongewijzigd doch bij object V daalde V door de hernieuwde toevoeging van zwavel duidelijk (van 74 tot 66).

Naar ons gevoelen geven de V-cijfers een beter beeld van de onderlinge verhouding der toestanden waarin de grond der verschillende objecten ten aanzien der basenverzadiging verkeert, dan de cijfers voor den „kalktoestand”, zooals die tot nu toe met behulp der methode-HUTCHINSON bepaald wordt. De vroeger genoemde voordeelen van de V-bepaling treden echter vooral naar voren, als men gronden van zeer uiteenlopend type onderling wil vergelijken ten aanzien van de verzadiging met basen.

Thans willen wij de aandacht vestigen op de gevonden T-waarde. Deze schommelt om 40; het hoogste cijfer is 42 (object II 1931), het laagste 37 (object IV 1928). Nu hebben wij in de tabellen 1, 2 en 7 gezien, dat Dollard-gronden, die van nature nog  $\text{CaCO}_3$  bevatten, een T-waarde hebben die aanmerkelijk hooger ligt en tot boven 60 kan stijgen, niettegenstaande het gehalte aan klei en humus ongeveer gelijk is aan dat van dit proefveld. Hier doet zich dus ook weer de vraag voor, of bij dezen grond, waarvan de verzadigingsgraad in den loop der tijden tot ongeveer 75 % gedaald is, het adsorptievermogen, hetzij door afbraak van zeolithen, hetzij door verlies van de sterkst adsorptieve fijnste deeltjes, is afgenomen. Van een weer „opbouwen” van zeolithen, met als gevolg een toename van het adsorptievermogen, door bekalking, is bij de objecten I en II nog niets te bespeuren. Of op den langen duur de grond zich in dit opzicht herstelt, zal bij verder onderzoek moeten blijken. Mocht dit niet het geval zijn, dan zou daaruit de conclusie te trekken zijn, dat het niet mogelijk is een kleigrond, die eenmaal tot zure reactie ontkalkt is, weer volkomen in den jeugdtoestand terug te brengen: het adsorptiecomplex zou dus blijkbaar in den loop der tijden een niet te herstellen verandering ondergaan. In hoe-

verre dit beteekenis zou hebben voor de cultuur, ook als het kalkgehalte van den grond weer door bekalking op peil is gebracht, zal wel uiterst moeilijk zijn vast te stellen, maar misschien ligt hierin toch wel een aansporing om bij de kleigronden met aanvulling van den kalkvoorraad niet te wachten totdat de structuurgebreken zich reeds duidelijk beginnen te openbaren en de bedoelde verandering van het adsorptiecomplex zich reeds voor een goed deel voltrokken heeft.

Op blz. 734 hebben wij er reeds op gewezen, dat de Dollardklei van het proefveld niet in staat was een evengroote hoeveelheid CaO adsorptief te binden als jongere Dollardklei, die nog een ruimen voorraad  $\text{CaCO}_3$  bevat. Eigenlijk volgt dit reeds uit hetgeen wij boven omtrent het T-cijfer opmerkten en uit het feit dat CaO onder de adsorptief gebonden basen de voornaamste plaats inneemt. We willen dit echter aan de hand van enkele cijfers nog wat duidelijker laten zien voor de geadsorbeerde kalk in het bijzonder.

Indien men bij het in den grond gevonden CaO-gehalte (gebonden aan klei en humus) de hoeveelheid CaO optelt, die bij de behandeling van den grond met  $\text{CaCO}_3$  wordt vastgelegd (T—S omgerekend op procenten CaO), dan vindt men het percentage CaO dat maximaal door den grond gebonden kan worden bij aanwezigheid van een overmaat  $\text{CaCO}_3$ . Bij de 5 objecten vindt men in de jaren 1928 t/m 1931 achtereenvolgens de in tabel 18 vermelde cijfers.

Vergelijkt men deze cijfers voor het maximale CaO-gehalte van den grond op dit proefveld met die, welke wij als gemiddelden vonden voor de westelijke Dollardpolders (zie tabel 19) dan ziet men, dat ze duidelijk lager zijn. Rekent men, om de overigens niet groote verschillen in klei- en humusgehalte nog uit te schakelen, het gemiddelde CaO-cijfer nl. 0,92 % CaO om op 1000 dl „klei-

TABEL 18.

**Berekend maximaal gehalte aan adsorptief gebonden CaO.**

*(Berechneter Maximalgehalt an adsorptiv gebundenem Kalk).*

Jaar.	I.	II.	III.	IV.	V.	
	%	%	%	%	%	
1928	0,87	0,91	0,89	0,86	0,86	
1929	0,87	0,91	0,88	0,89	0,91	
1930	0,98	1,02	0,94	0,92	0,91	
1931	1,03	1,03	0,93	0,91	0,92	
Gemiddeld	0,94	0,97	0,91	0,90	0,90	= 0,92 % CaO

humus'', dan vindt men 43, een cijfer dat belangrijk achterblijft bij de overeenkomstige cijfers voor de Dollardpolders (zie laatste kolom van tabel 19). Hieruit volgt, dat door bekalking van den ouden grond op het proefveld het CaO-gehalte van den jongeren Dollardgrond niet meer bereikt kan worden, tenzij in de komende jaren mocht blijken, dat op den duur onder invloed der bekalking het adsorptievermogen van den grond weer toeneemt; bij de objecten I en II schijnt reeds eenige stijging te zijn ingetreden.

TABEL 19<sup>1)</sup>.

	Jaar van be- dijking. (Be- deicht in:)	Zand. > 20 $\mu$ (Sand)	Klei. < 20 $\mu$ (Ton.)	Hu- mus.	CaCO <sub>3</sub>	CaO geb. <sup>2)</sup> aan klei en humus. (CaO geb. an Ton und Humus.)	CaO p. 1000 dl „klei-humus”. (CaO je 1000 T „Ton- Humus”.)
Oud Nieuwland . .	1665	24,0	72,5	2,77	0,69	1,14	54
Nieuwland ... . .	1701	18,1	77,7	2,80	1,38	1,33	60
Oostwolderpolder . .	1769	20,0	72,9	2,63	4,50	1,36	65
Finsterwolderpolder....	1819	19,7	71,3	2,54	6,47	1,41	70
Reiderwolderpolder A.	1864	20,4	69,4	2,83	7,41	1,38	68
id. B.	1872	35,5	53,5	2,44	8,43	1,19	76

Thans willen we nog even aandacht schenken aan de andere adsorptief gebonden basen (MgO, K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O).

Indien men van S aftrekt het aantal milliaequivalenten CaO, dat adsorptief gebonden is, dan houdt men het aantal mE andere basen per 100 g grond over. In tabel 20 zijn de gemiddelde cijfers voor de 5 objecten opgenomen.

TABEL 20.

**Andere basen dan CaO in mE per 100 g grond**

(Andere Basen als CaO, ausgedrückt in mE p. 100 g Boden).

Jaar.	I.	II.	III.	IV.	V.	
1928	7,9	7,5	6,7	6,9	7,1	
1929	8,8	8,1	6,7	7,4	6,7	
1930	6,6	5,0	6,1	6,6	6,2	
1931	3,6	5,2	6,1	5,7	5,5	
Gemiddeld	6,7	6,5	6,4	6,7	6,4	= 6,5 mE

<sup>1)</sup> De cijfers in deze tabel zijn gemiddelden voor een groot aantal monsters, die systematisch verdeeld over de polders genomen werden.

<sup>2)</sup> CaO oplosbaar in 10 %-HCl, verminderd met CaO gebonden aan CO<sub>2</sub>.

De vraag kan gesteld worden, in hoeverre het gehalte aan de andere adsorptief gebonden basen door de bekalking (of toediening van zwavel) verandering heeft ondergaan. Nu dient men bij de beoordeeling der cijfers er wel

TABEL 21.

**Andere adsorptief gebonden basen in den grond van enkele jongere Dollardpolders.**

*(Andere adsorptiv gebundene Basen im Boden einiger jüngerer Dollardpolder).*

Polder.	Be- dijkt in: (Be- deicht in:)	CaCO <sub>3</sub>	S. mE per 100 g grond. (mE je 100 g Boden.)	CaO oplosb. in 0.1 n-HCl, niet aan CO <sub>2</sub> gebonden. (CaO löslich in 0.1 n-HCl, nicht an CO <sub>2</sub> gebunden.)		Andere basen (S—CaO). (Andre Basen.)			
				%	mE per 100 g grond. (mE je 100 g Boden.) b.	mE per 100 g grond. a—b =	mE per 100 g „klei- humus”. (Ton- Humus)	In proc. van S. %	
		%	a.						
Bovengrond 0—20 cm									
Ackerkrume.									
Oud-Nieuwland . .	1665	0,69	55,7	1,18	42,1	13,6	65	24,4	
Nieuwland . . . .	1701	1,38	62,9	1,35	48,2	14,7	66	23,4	
Oostwolderpolder .	1769	4,50	64,0	1,34	47,8	16,2	78	25,3	
Finsterwolderpolder	1819	6,47	68,1	1,39	49,6	18,5	91	27,2	
Reiderwolderpld. A.	1864	7,41	69,0	1,36	48,5	20,5	102	29,7	
id. B.	1872	8,43	65,2	1,20	42,8	22,4	142	34,4	
Kwelder, thans Carel Coenraadpld. . .	1921	7,64	67,4	0,98	35,0	32,4	176	48,1	
(Grodén, jetzt C C.- polder).									
Ondergrond 20—40cm									
Untergrund.									
Oud-Nieuwland . .	1665	2,48	63,0	1,29	46,0	17,0	81	27,0	
Nieuwland . . . .	1701	3,70	61,1	1,32	47,1	14,0	63	22,9	
Oostwolderpolder .	1769	6,30	64,4	1,37	48,9	15,5	76	24,1	
Finsterwolderpolder	1819	8,08	63,1	1,28	45,7	17,4	90	27,6	
Reiderwolderpld. A.	1864	9,22	61,1	1,20	42,8	18,3	95	30,0	
id. B.	1872	9,51	61,1	1,13	40,3	20,8	126	34,0	
Kwelder, thans C. C. pld. . . . .	1921	7,82	67,8	1,06	37,8	30,0	165	44,2	

rekening mede te houden, dat zij met vrij groote fouten behept zijn. In de eerste plaats heeft men de fout in de CaO-bepaling; 0,028 % CaO komt overeen met 1 mE per 100 g grond, zoodat door de CaO-bepaling al gauw een fout van 1 à 2 mE gemaakt kan worden. Ook in de S-bepaling is een fout van 1 mE niet onwaarschijnlijk. Een verschil van 2 à 3 mE wijst dus zeker niet op een vaststaand verschil. Uit de cijfers in tabel 20 kan men dus moeilijk een conclusie trekken. Misschien wijzen bij object I de cijfers op een werkelijke daling van het gehalte aan andere geadsorbeerde basen dan CaO; deze zouden dan door de groote overmaat kalk, welke in den grond gebracht werd, verdrongen moeten zijn. Of dit inderdaad zoo is, zal het onderzoek van den grond in volgende jaren moeten leeren.

In de monsters, afkomstig uit de Dollardpolders, vermeld in tabel 19, werden ook nog de andere basen bepaald, om een vergelijking te kunnen maken met den veel ouderen Dollardgrond van het proefveld op de Proefboerderij. Voor laatstgenoemden grond werd voor de andere basen gevonden (tabel 20) een bedrag van gemiddeld 6,5 mE per 100 g grond, overeenkomende met 30 mE per 100 g „klei-humus” <sup>1)</sup>. Uit de beide voorlaatste kolommen van tabel 21 ziet men, dat het gehalte van deze gronden aan andere geadsorbeerde basen dan CaO belangrijk hooger is. Tevens ziet men uit deze cijfers, dat het gehalte daalt naarmate de grond ouder is en dus meer werd uitgeoogd. Bij den ondergrond ziet men hetzelfde, alleen het cijfer voor het Oud-Nieuwland loopt eruit; voor de vier middelste polders is er zelfs bij de cijfers voor het aantal mE per 100 g „klei-humus” een groote overeenstemming tusschen boven- en ondergrond.

Stellen we thans nog de vraag: welk percentage vormen de andere basen (S—CaO) van S en ondergaat dit percentage verandering bij het ouder worden van den grond? Deze vraag wordt door de cijfers in de laatste kolom beantwoord. Daaruit blijkt, dat dit percentage bij den kweldergrond veel hooger is dan bij den grond uit de polders. Bij de poldergronden is het het hoogst bij den jongsten polder (Reiderwolderpolder A en B); daarna treedt, zoowel bij boven- als ondergrond, een daling in met het ouder worden van den grond, doch bij de oudste der onderzochte polders zijn de cijfers weer wat hooger; of deze stijging wezenlijke beteekenis heeft, staat echter allerm minst vast. Hieruit is de conclusie te trekken, dat de uitloosing der andere basen kort na de bedijking veel sneller verloopt dan die der kalk en dat ook verder bij het ouder worden van den poldergrond de andere basen iets sneller uitgespoeld worden. Welke basen dit zijn, zal nader onderzocht moeten worden; vermoedelijk zal het kort na de bedijking vooral  $\text{Na}_2\text{O}$  zijn en misschien ook  $\text{MgO}$ . Er

<sup>1)</sup> De omrekening op „klei-humus” werd uitgevoerd om de verschillen in het gehalte aan klei en aan humus uit te schakelen.

zij op gewezen, dat dit ook een verandering van het adsorptiecomplex is, welke niet weer hersteld wordt. Door bekalking moge men het adsorptiecomplex voor een goed deel herstellen (verzadigingstoestand en CaO-gehalte), en de beteekenis daarvan spiegelt zich af in structuurverbetering, maar het gehalte aan MgO, K<sub>2</sub>O en Na<sub>2</sub>O blijft daarbij onveranderd. Welke beteekenis dit heeft voor de eigenschappen van den grond is nog niet bekend.

Er zij hier nog even de aandacht gevestigd op de overeenstemming der cijfers uit de laatste kolom bij boven- en ondergrond.

Welk percentage vormt S—CaO van S bij den grond van het proefveld op de Proefboerderij, die zooveel verder uitgeloozd is dan de oudste der onderzochte Dollardpolders? S is bij dezen grond gemiddeld 29,6 mE (tabel 17; gemiddelde van S voor de 5 objecten in 1928 en de objecten IV ongekalkt, in de jaren 1929, 1930 en 1931); S—CaO is gemiddeld voor dezelfde objecten 6,98 (tabel 20); het percentage is dus 23,6 %, een cijfer dat niet veel verschilt van die voor de 3 oudste polders welke nog 0,69—4,5 % CaCO<sub>3</sub> bevatten. Hieruit zou men de conclusie kunnen trekken, dat betrekkelijk spoedig, ongeveer 1½ eeuw na de bedijking, CaO en andere basen even snel worden uitgeloozd, zoodat de verhouding ongeveer dezelfde blijft; zekerheid hieromtrent kan men slechts krijgen door onderzoek van meerdere monsters oude Dollardgrond.

*b. Het kali-kalkproefveld op perceel 11 der Proefboerderij te Nieuw Beerta (Pr 80).*

Op hetzelfde perceel, waarop het besproken bekalkingsproefveld gelegen is, werd in 1928 tevens een kali-kalkproefveld met 6 objecten, ieder van 4 veldjes, aangelegd. Drie dezer objecten ontvingen in Augustus 1928 dezelfde hoeveelheid kalk (13 760 kg CaO per ha) als object II van het bekalkingsproefveld. Bij de 3 andere objecten is de grond in den oorspronkelijken toestand gelaten. Ook van dit proefveld werden mengmonsters der verschillende objecten volgens de nieuwe methode onderzocht. De V-waarden der drie ongekalkte objecten schommelden in de jaren 1928 t/m 1931 van 76—80; gemiddeld was de V-waarde 78, een cijfer dat een weinig hooger ligt dan dat, hetwelk op het bekalkingsproefveld in 1928 (vóór de bekalking) voor alle objecten en in de daaropvolgende jaren voor object IV gemiddeld gevonden werd (zie tabel 17). Dit zou in overeenstemming zijn met de, blijkens de cijfers voor kalktoestand en CaO-gehalte, iets minder ver gevorderde ontkalking van den grond op dit proefveld.

Bij de 3 gekalkte objecten steeg V van 78 tot 94 in 1931 dus tot denzelfden graad van verzadiging als object II op het bekalkingsproefveld, waarbij in 1928 een gelijke hoeveelheid kalk werd gegeven.

T schommelde in de vier bemonsteringsjaren bij de 3 onbekalkte objecten tusschen 40 en 42, gemiddeld 41, bij de 3 bekalkte objecten tusschen 40 en 46, gemiddeld 42, dus ongeveer dezelfde cijfers, die wij voor het bekalkingsproefveld vonden (tabel 17). Ook voor het percentage CaO, dat de grond van het kaliproefveld maximaal kan binden, wordt hetzelfde bedrag gevonden (gemiddeld 0,90 % bij de ongekalkte, 0,94 % bij de gekalkte objecten).

c. *Het bekalkings- (tevens kali-) proefveld bij A. Brouwer te Scheemda (Pr 90).*

Dit proefveld ligt aan den rand van het Dollardgebied. De grond is vermoedelijk te beschouwen als Dollardklei, die zich met wat diluviaal zand vermengd heeft afgezet. De kleilaag ter dikte van ongeveer 50 cm is in de onderste 10 cm venig en rust op diluviaal zand.

TABEL 22.

**Gemiddelde samenstelling van den grond op het proefveld te Scheemda.**  
*Mittlere Zusammensetzung des Bodens des Versuchsfeldes in Scheemda (alter Dollardton).*

Zand (Sand) > 20 $\mu$ .	Klei (Ton) < 20 $\mu$ .	Hu- mus.	CaCO <sub>3</sub> .	CaO geb. aan klei en humus. (CaO geb. an Ton u. Humus.)	Kalk- toestand (HUTCHIN- SON). (Kalk- zustand.)	CaO p. 1000 „klei-humus” (CaO je 1000 Ton-Humus)		pH.
						in den grond. (in Boden.)	bij CaT = 0. (bei CaT = 0.)	
%	%	%	%	%				
45,3	51,7	3,0	0	0,34	— 13,3	21,2	34,5	5,4

In tabel 22 is de gemiddelde samenstelling van den grond aangegeven. Aangezien men hier te maken heeft met de oudste Dollardklei en de dikte der kleilaag bovendien niet groot is, behoeft de lage kalktoestand en de lage pH ons niet al te zeer te verwonderen.

Het gehalte aan CaO van de „klei-humus”, 34,5 ‰, bij een kalktoestand 0, verschilt zeer weinig van het gehalte, dat voor den grond van het bekalkingsproefveld op de Proefboerderij (tabel 16) gevonden werd, nl. 36,0 ‰.

Het proefveld werd in September 1929 aangelegd met 8 objecten in 6-voud, nl.:

I. oorspronkelijke grond,

II. 3400 kg CaO per ha ter bereiking van CaT = 0,

(48) A. 300.



III. 11 300 kg CaO per ha,

IV. 11 300 kg CaO per ha,

en daarnaast dezelfde objecten doch met een jaarlijksche kalibemesting (I k t/m IV k).

In Augustus 1930 ontvingen de veldjes der objecten IV en IV k 22 850 kg  $\text{CaCO}_3$  per ha. In Augustus 1932 werden de veldjes van de objecten II en II k bijgekalkt, omdat de gewenschte kalktoestand 0 nog niet bereikt was, terwijl de veldjes der objecten IV en IV k opnieuw kalkmergel ontvingen om het gehalte van den grond aan  $\text{CaCO}_3$  op 2 % te brengen.

Van de in 1929 (vóór de bekalking), 1930 en 1931 genomen monsters der afzonderlijke veldjes werden voor de objecten I—IV (zonder kali) mengmonsters gemaakt; hetzelfde geschiedde voor IV met de in Augustus 1932 genomen monsters. In deze mengmonsters werd de V-bepaling uitgevoerd; de resultaten dezer bepalingen en de vroeger gevonden gemiddelde cijfers voor kalktoestand, pH, CaO- en  $\text{CaCO}_3$ -gehalte vindt men in tabel 23, waaraan zich de volgende beschouwingen laten vastknoopen.

Voor T wordt gemiddeld 30,5 gevonden tegen 39,4 (tabel 17) op de Proefboerderij. Dit verschil hangt samen met het verschil in „klei-humus”-gehalte tusschen beide gronden (resp. 15,93 en 21,35 %) <sup>1)</sup>. Rekent men de T-waarde voor den grond te Scheemda om op grond met het „klei-humus”-gehalte van den grond op de Proefboerderij, dan vindt men 40,9, een waarde die weinig van de daar gevonden waarde voor T, nl. 39,4 verschilt. Het adsorbeerend vermogen van het adsorptiecomplex in beide gronden mag men dus wel gelijk stellen.

Wij vestigen er de aandacht op, dat de nog zooveel verdere ontbasing van dezen grond, vergeleken met die op de Proefboerderij, dus niet tot een verdere daling van het T-getal heeft geleid; hetzelfde neemt men waar bij de T-cijfers in tabel 2. Hieruit zou dus volgen, dat de verandering van het adsorptie-complex — verondersteld dat er inderdaad van een dergelijke verandering sprake is —, bij een zeker CaO-verlies halt houdt.

In 1929, dus vóór de bekalking, vindt men voor de V-waarden der 4 objecten getallen, die slechts weinig verschillen (54—57), hetgeen in overeenstemming is met de vroeger gevonden geringe verschillen in kalktoestand, pH en CaO-gehalte. De grond is dus voor ruim 50 % met basen verzadigd en hiermede ten aanzien van den kalktoestand scherp getypeerd.

<sup>1)</sup> Deze cijfers zijn berekend uit de klei- en humusgehalten, vermeld in de tabellen 16 en 22.

TABEL 23.

**Bekalkings- (tevens kali-) proefveld bij A. Brouwer te Scheemda (Pr 90).**  
*Kalk-, zugleich Kali- Versuchsfeld bei A. Brouwer in Scheemda (alter Dollardton).*

Jaar en object.	CaT kalktoestand (HUTCHIN- SON).	CaCO <sub>3</sub> .	CaO gebonden aan klei en humus.	mE, per 100 g drogen grond.			V = 100 $\frac{S}{T}$	pH.
				S.	T—S.	T.		
<i>1929.</i>								
I	— 13,0	0	0,32	16,7	12,8	30	56	5,3
II	— 13,1	0	0,32	16,4	12,3	29	57	5,4
III	— 14,0	0	0,32	16,3	13,3	30	54	5,4
IV	— 13,3	0	0,33	16,4	13,1	30	55	5,4
<i>1930.</i>								
I	— 12,5	0	0,34	17,0	12,9	30	57	5,3
II	— 5,0	0,08	0,46	21,2	7,8	29	73	6,2
III	+ 6,6	0,49	0,62	26,2	4,6	31	85	7,0
IV	+ 10,0	0,63	0,66	28,3	2,0	30	93	7,1
<i>1931.</i>								
I	— 13,9	0	0,35	16,7	13,9	31	54	5,3
II	— 4,4	0,07	0,51	22,3	10,0	32	70	6,3
III	+ 8,6	0,40	0,67	27,1	4,2	31	87	7,1
IV	+ 16,4	1,41	0,76	31,7	1,3	33	96	7,3
<i>1932.</i>								
IV	+ 19,7	1,01 <sup>1)</sup>	0,82	28,2	1,3	30	94	7,5

<sup>1)</sup> Dit cijfer is het gemiddelde van de voor de 4 veldjes afzonderlijk gevonden cijfers. In het mengmonster werd gevonden bij vier bepalingen 1,30, 1,27, 1,29, 1,32 gem. 1,30 %. Hieruit blijkt nogmaals dat de CaCO<sub>3</sub>-bepalingen, althans in een gemergelden grond, vrij groote verschillen kunnen opleveren.

In de jaren 1930 en 1931 vindt men bij object I, den ongekalkten grond, dezelfde cijfers; bij de overige objecten hebben zij echter door de bekalking veranderingen ondergaan. Bij object II is V gestegen tot ongeveer 70 %, de zwaardere bekalking bij III en IV hebben V aanmerkelijk hooger doen stijgen. Het verband tusschen de veranderingen in de V-waarden en die in de cijfers voor kalktoestand, CaO-gehalte en pH is duidelijk zichtbaar. In 1930 waren de objecten III en IV nog gelijk, de bekalking was nl. dezelfde. Het effect der

bekalking is echter bij beide objecten niet even groot geweest: bij object III steeg V tot 85, bij IV echter tot 93. Hiermede in overeenstemming is het wat hogere CaO-gehalte van IV, waardoor ook de kalktoestand hooger wordt gevonden.

In 1931 hebben de cijfers voor de objecten I t/m III weinig verandering ondergaan. Bij object IV heeft echter de bemergeling in Augustus 1930 een verdere stijging van kalktoestand, CaO-gehalte en pH tengevolge gehad; V steeg van 93 tot 96. De aandacht zij erop gevestigd, dat ondanks de aanwezigheid van 1,41 %  $\text{CaCO}_3$  de klei-humus zich dus toch nog niet volkomen met kalk heeft verzadigd.

Verder verdient het de aandacht, dat de grond bij neutrale reactie (III, 1930, pH 7,0) nog slechts voor 85 % verzadigd is. Ook bij pH 7,3 (IV, 1931) is de verzadiging nog niet volkomen. Hetzelfde valt op te merken in tabel 17; volkomen verzadiging ( $V = 100$ ) treedt hier eerst op bij pH 7,7.

In Augustus 1932 werden de veldjes van object IV opnieuw bemonsterd en onderzocht met het oog op de aanvulling van den voorraad  $\text{CaCO}_3$  in den grond tot 2 %; de betreffende cijfers zijn ook in tabel 23 opgenomen. Het blijkt, dat sedert 1931 nog een deel der koolzure kalk door de klei en humus is opgenomen; diengevolge is de kalktoestand nog iets gestegen. De pH nog verder omhoog gegaan. Men zou verwachten, dat nu ook de V-waarde gestegen zou zijn, dit is echter niet het geval. Voor V wordt zelfs een iets lager cijfer gevonden nl. 94. Rekening houdende met de vroeger besproken betrekkelijke nauwkeurigheid der methode mag men deze daling niet als vaststaand beschouwen. Een feit blijft het echter, dat de grond ondanks de aanwezigheid van  $\pm 1$  %  $\text{CaCO}_3$  nog niet verzadigd is: uit  $\text{CaCO}_3$  wordt nog kalk opgenomen.

Evenals in tabel 18 voor het bekalkingsproefveld op de Proefboerderij zijn in tabel 24 de cijfers vermeld voor de hoeveelheid CaO, die de grond bij overmaat  $\text{CaCO}_3$  maximaal kan binden, uitgedrukt in procenten van den drogen grond.

Rekent men het gemiddelde cijfer (0,74 %) om op „klei-humus” (15,93 %) dan vindt men 46,5 ‰, een cijfer dat weer veel lager is dan voor den grond in de Dollardpolders (tabel 19). Voor den grond van het proefveld op de Proefboerderij vonden wij 43 ‰, waaruit volgt, dat het CaO-bindend vermogen van den „klei-humus” van den grond der beide proefvelden ongeveer hetzelfde is.

In tabel 25 zijn verder, evenals in tabel 20, de mE andere basen dan CaO opgegeven. Een daling van het gehalte aan andere basen ten gevolge van de bekalking, is uit deze cijfers niet af te leiden.

Voor de ongekalkte veldjes (die van alle objecten in 1929 en van object I in 1930—1931) vindt men gemiddeld 4,8 mE per 100 g grond, hetgeen neerkomt op 30 mE per 100 g „klei-humus”, hetzelfde bedrag dat wij op blz. 740.

TABEL 24.

**Berekend maximaal gehalte aan adsorptief gebonden CaO voor het proefveld te Scheemda.**

*Berechneter Maximalgehalt an adsorptiv gebundenem CaO für das Versuchsfeld in Scheemda (alter Dollardton).*

	I.	II.	III.	IV.	
	%	%	%	%	
1929 . . . . .	0,68	0,67	0,69	0,70	
1930 . . . . .	0,70	0,68	0,75	0,72	
1931 . . . . .	0,74	0,79	0,79	0,80	
1932 . . . . .	—	—	—	0,86	
Gemiddeld . . . ( <i>Im Mittel</i> )	0,71	0,71	0,74	0,77	= 0,74

voor den grond op de Proefboerderij vonden. Het gehalte van de „klei-humus” is voor beide gronden gelijk, niettegenstaande de grond op de Proefboerderij een verzadigingstoestand heeft van 77 %, te Scheemda van slechts 56 %. Laatstgenoemde grond is dus relatief rijker aan andere basen. Dit blijkt ook als men de andere basen in procenten van S uitdrukt. Voor de bovengenoemde ongekalkte veldjes is S gemiddeld 16,6, voor S—CaO vonden wij gemiddeld 4,8, zoodat S—CaO 28,9 % van S bedraagt. Voor den grond op de Proefboerderij vonden wij 23,6 %, voor den nog jongen grond uit den Reiderwolderpolder A 29,7 % (tabel 21). Of er in het uitloogingsproces, na een aanvankelijke sterkere uitlooging van de andere basen, tenslotte een stadium volgt waarin de uitlooging van CaO de overhand verkrijgt, waarop deze cijfers zouden kunnen wijzen, zal eerst door onderzoek van een omvangrijker materiaal vastgesteld kunnen worden; onwaarschijnlijk is dit zeker niet. De verandering van het adsorptie-complex ten aanzien van het gehalte aan de verschillende basen bij het ouder worden van den grond, zal bij de verschillende gronden nader onderzocht dienen te worden; hierbij zal men ook den mogelijken invloed der bemesting in het oog moeten houden.

In dit opstel hebben wij een overzicht gegeven van hetgeen onze onderzoekingen der laatste jaren in verband met de beschreven methode ter bepaling van den verzadigingstoestand van den grond ons geleerd hebben. Gestreefd zal worden naar verbetering der methode, ook ten aanzien der nauwkeurigheid.

De methode ter bepaling van S zal nog vergeleken worden met enkele andere daarvoor in de laatste jaren voorgestelde methoden.

TABEL 25.

**Andere basen dan CaO in mE per 100 g. grond op het proefveld te Scheemda.**  
(*Andere Basen als CaO, ausgedrückt in mE p. 100 g. Boden, auf dem Versuchsfelde in Scheemda*).

	I.	II.	III.	IV.	
1929 . . . . .	5,3	5,0	4,9	4,6	
1930 . . . . .	4,9	4,8	4,1	4,8	
1931 . . . . .	4,2	4,1	3,2	4,6	
1932 . . . . .	—	—	—	2,4	
Gemiddeld . . . ( <i>Im Mittel</i> )	4,8	4,6	4,1	4,1	= 4,4

Ondertusschen is reeds begonnen met de toepassing dezer methode bij zand- en veengronden, om te zien, in hoeverre zij ook daarbij bruikbaar is. Wel heeft bij de zand- en veengronden de evenwichtstoestand, welke bereikt wordt bij het samenbrengen van den grond met een overmaat  $\text{CaCO}_3$  niet de natuurlijke beteekenis, welke deze bij de kleigronden toekomt, maar ook bij het onderzoek van de eerstgenoemde gronden is het als een groot voordeel der methode te beschouwen, dat men ter vergelijking uitgaat van een evenwichtstoestand, die zich instelt bij een overmaat van het reagens ( $\text{CaCO}_3$ ) in de vaste phase, zoodat dit evenwicht onafhankelijk is van de verhouding waarin men grond en reagens samenbrengt.

Aan de hand van een paar voorbeelden hebben wij verder trachten aan te toonen, welke diensten de methode bij het onderzoek van den grond van kalkingsproefvelden ons kan bewijzen. Wij willen er hier nogmaals op wijzen, dat wij deze methode niet presenteren als „een nieuwe methode ter bepaling van de kalkbehoefte van den grond”, zooals de titels der publicaties over dit onderwerp dikwijls luiden. Welke beteekenis de verschillende V-waarden voor den grond en voor de gewassen bezitten, kan slechts door goede proefvelden en vele grondonderzoekingen, gecombineerd met waarnemingen te velde, vastgesteld worden. Dat deze beteekenis voor de verschillende grondtypen niet dezelfde zal zijn, is in den loop der jaren bij het kalktoestandsonderzoek wel vast komen te staan.

**Gegevens omtrent de snelheid waarmede het evenwicht tusschen grond en  $\text{CaCO}_3$  zich instelt.**

Uit de cijfers vermeld in de hier volgende tabellen I—IV mag afgeleid worden, dat het evenwicht tusschen een onverzadigden kleigrond en  $\text{CaCO}_3$  zich reeds na 2 dagen heeft ingesteld.

De cijfers in tabel I hebben betrekking op een monster Dollardklei (mengmonster PB), afkomstig van perceel 11 der Proefboerderij te Nieuw Beerta in de onmiddellijke omgeving van het op dit perceel gelegen bekalkingsproefveld (zie blz. 732); zij zijn ontleend aan onze eerste proeven, waarbij er naar gestreefd werd de inwerking van  $\text{CaCO}_3$  op den grond zooveel mogelijk onder natuurlijke omstandigheden te doen plaats hebben. Deze proeven werden als volgt genomen.

50—100 g grond werd gemengd met 5 %  $\text{CaCO}_3$ ; daarna werd zooveel water toegevoegd, dat de grond goed vochtig was doch zich nog luchtig in kruimeltoestand in glazen cilindertjes liet invullen. De grond rustte op een geperforeerd plaatje, dat zich op eenigen afstand van den bodem bevond. De ruimte onder den grond stond door twee buisjes met de buitenlucht in verbinding. De bedoeling dezer inrichting was, om door ruime luchttoetreding en gunstige temperatuur (de cilindertjes werden in een thermostaat van 22 à 23° C. geplaatst) de  $\text{CO}_2$ -productie in den grond door microörganismen mogelijk te maken; wij waren nl. van meening, dat voor een snelle opname der kalk de vorming van calciumbicarbonaat noodzakelijk was.

Na verloop van zekeren tijd werd de grond aan de lucht gedroogd en werd vervolgens in den grond de hoeveelheid kalk oplosbaar in 10 % HCl (10 g grond + 100 cc HCl) bepaald. Van het aldus gevonden gehalte aan totaal-CaO werd afgetrokken het gehalte aan CaO gebonden aan koolzuur, berekend uit het volume  $\text{CO}_2$ , dat door azijnzuur uit den grond wordt vrijgemaakt, waarna het gehalte van het aan klei en humus gebonden CaO overbleef. Het verschil tusschen dit CaO-gehalte, berekend op den  $\text{CaCO}_3$ -vrijen drogen grond en dat van den oorspronkelijken grond, is de hoeveelheid CaO, welke door den grond uit het toegevoegde  $\text{CaCO}_3$  werd opgenomen.

De verschillen in CaO-gehalte bij de proeven 1—6 vallen binnen de analysefout; alleen het verschil tusschen n°. 4 en n°. 2, 3 en 6 is iets grooter dan de gemiddelde fout der CaO-bepaling. Het hoogste cijfer werd gevonden na den langsten tijd van inwerking (30 dagen); het staat o. i. echter allerminst vast, dat hiertusschen verband bestaat.

TABEL I.

**Dollardklei; mengmonster PB.***(Dollardton; Mischprobe PB.)*

Grond met 5 % $\text{CaCO}_3$ gemengd, los ingevuld in glazen cilinders. Temp. 22—23°C. <i>(Boden gemischt mit 5 % <math>\text{CaCO}_3</math> und befeuchtet; locker eingefüllt in Glaszylinder. Temp. 22—23°C.)</i>	CaO geb. aan klei-humus. <i>(CaO geb. an Ton-Humus).</i>	CaO door den grond uit $\text{CaCO}_3$ opgenomen. <i>(CaO vom Boden aus <math>\text{CaCO}_3</math> aufgenommen).</i>	
		%.	T-S mE p. 100 g. grond. <i>(Boden)</i> .
Oorspronk. grond P B . . . . . <i>(Ursprüngl. Boden P B).</i>	0,682		
1 P B + $\text{CaCO}_3$ ; na 5 dagen . . <i>(P B + <math>\text{CaCO}_3</math> nach 5 Tagen).</i>	0,935	0,253	9,0
2 als boven; na 10 dagen. . . . <i>(wie oben nach 10 Tagen).</i>	0,917	0,235	8,4
3 als 2, doch telkens bevochtigen; na 10 dagen . . . . . <i>(wie 2, doch oftmals befeuchtet; nach 10 Tagen).</i>	0,904	0,222	7,9
4 Grond fijngewreven met $\text{CaCO}_3$ ; een paar maal bevochtigd; na 30 dagen . . . . . <i>(Boden mit <math>\text{CaCO}_3</math> zerrieben u. einige Malen befeuchtet).</i>	0,974	0,292	10,4
5 als 4 zonder fijnwrijven; na 21 dagen . . . . . <i>(Wie 4, ohne Zerreiben; nach 21 Tagen).</i>	0,938	0,256	9,1
6 als 5, doch niet bevochtigd; na 11 dagen . . . . . <i>(Wie 5, doch nicht befeuchtet; nach 11 Tagen).</i>	0,919	0,237	8,5
Gemiddelde van 1—6 . . . . . <i>(1—6 im Mittel).</i>	0,931	0,249	8,9

Tabel II geeft de uitkomsten van overeenkomstige proeven met een ander monster Dollardklei, eveneens afkomstig van perceel 11 der Proefboerderij te Nieuw-Beerta; ook dit monster bevatte geen  $\text{CaCO}_3$  en was tot zure reactie ontkalkt. Bij deze proeven werden de cilindertjes met grond geplaatst in een afgedekt waterbad, waardoor het mogelijk was de reactie te doen plaats hebben in een  $\text{CO}_2$ -atmosfeer en zodoende de vorming van calciumbicarbonaat te

bevorderen. Uit de gevonden cijfers blijkt echter niet, dat de aanwezigheid van  $\text{CO}_2$  eenigen invloed heeft gehad. Deze wijze van experimenteren voorkwam tevens het indrogen van den grond, zoodat het opnieuw bevochtigen van den grond niet noodig was. Na drogen aan de lucht werd op dezelfde wijze gehandeld als boven beschreven.

Ook bij de bepaling van T—S volgens het op blz. 703 gegeven voorschrift werd de invloed van den reactietijd nagegaan (tabel III).

TABEL II.

**Dollardklei PB 141.**  
(*Dollardton PB 141*).

Grond met 5 % $\text{CaCO}_3$ gemengd, los ingevuld in glazen cilinders; in waterbad van 24° resp. 40° C. ( <i>Boden gemischt mit 5 % <math>\text{CaCO}_3</math> und befeuchtet; locker eingefüllt in Glaszylinder; im Wasserbade bei 24° bzw. 40° C.</i> )	CaO gebonden aan klei-humus. % ( <i>CaO gebunden an Ton und Humus.</i> ) %	CaO door den grond opgenomen uit $\text{CaCO}_3$ . ( <i>CaO vom Boden aus <math>\text{CaCO}_3</math> aufgenommen.</i> )	
		%	T-S mE per 100 g grond. ( <i>mE je 100 g Boden.</i> )
Oorspronkelijke grond PB 141. . ( <i>Ursprünglicher Boden PB 141</i> )	0,749	—	—
Bij 24° C in $\text{CO}_2$ -atmosfeer: ( <i>Bei 24° C unter Überleitung von <math>\text{CO}_2</math></i> )			
Na 5 dagen met $\text{CaCO}_3$ . . . .	0,914	0,165	5,9
( <i>Nach 5 Tagen mit <math>\text{CaCO}_3</math></i> )			
Na 11 dagen met $\text{CaCO}_3$ . . . .	0,933	0,184	6,6
Na 11 dagen met $\text{CaCO}_3$ . . . .	0,996	0,247	8,8
Na 20 dagen met $\text{CaCO}_3$ . . . .	0,943	0,194	6,9
Gemiddeld ( <i>im Durchschnitt</i> ) . .	0,947	0,198	7,1
Bij 40° C; geen $\text{CO}_2$ : ( <i>Bei 40° C an der Luft; kein <math>\text{CO}_2</math>-Atmosphäre</i> )			
Na 6 dagen met $\text{CaCO}_3$ . . . .	0,934	0,185	6,6
Na 6 dagen met $\text{CaCO}_3$ . . . .	0,914	0,165	5,9
Na 12 dagen met $\text{CaCO}_3$ . . . .	0,964	0,215	7,7
Na 12 dagen met $\text{CaCO}_3$ . . . .	1,025	0,276	9,8
Gemiddeld ( <i>im Durchschnitt</i> ) . .	0,959	0,210	7,5



TABEL III.

**Mengmonster PB (20 gr; behandeling volgens voorschrift der T-S bepaling).**  
*Mischprobe PB (20 g; Behandlung nach der Vorschrift der T-S Bestimmung).*

Thermostaat 25° C.	T—S mE per 100 g grond.	
Na 2 dagen (CO <sub>2</sub> -bepaling met azijnzuur) (CO <sub>2</sub> -Bestimmung mittels Essigsäure)	7 en 9	Grond werd na de behandeling gedroogd bij 98° C. (Der Boden wurde nach der Be- handlung bei 98° C getrocknet.)
Na 4 dagen (CO <sub>2</sub> -bepaling met azijnzuur)	8	
Na 5 dagen (CO <sub>2</sub> -bepaling met azijnzuur)	8	
Na 2 dagen (CO <sub>2</sub> -bepaling met HCl). . (CO <sub>2</sub> -Bestimmung mittels HCl)	8 en 8	
Na 4 dagen (CO <sub>2</sub> -bepaling met HCl). .	7	

Bij een zestal monsters van zéér uiteenlopend grondtype en met groote verschillen in de waarden voor T—S werd eveneens de reactietijd gevarieerd. Onderzocht werden:

Anal. N°.	Grondsoort.	pH.
GM 360	Zeer lichte rivierkleigrond uit Angerloo (Gld.). . . . .	5,7
366	„Katteklei”-ondergrond, Zevenhoven (Z.H.) . . . . .	4,1
373	Humusrijke Maasklei, Geffen (N. Br.) . . . . .	5,6
423	Humusrijke kleigrond, Garmerwolde (Gr.) . . . . .	5,9
478	Roodoorgrond, de Meeden (Gr.) . . . . .	5,9
PB 141	Dollardklei, proefboerderij N. Beerta . . . . .	5,8

De uitkomsten van het onderzoek zijn vermeld in tabel IV; de cijfers doen duidelijk zien, evenals die uit tabel III, dat men met een inwerkingstijd van 2 dagen kan volstaan.

TABEL IV.

**T-S bepaling volgens voorschrift.***(T-S Bestimmung nach Vorschrift.)*(Inwerking  $\text{CaCO}_3$  bij  $25^\circ \text{C}$ ; gedroogd bij  $98^\circ \text{C}$ ).(Einwirkung  $\text{CaCO}_3$  bei  $25^\circ \text{C}$ ; getrocknet bei  $98^\circ \text{C}$ ).

	1 dag.	2 dagen.	3 dagen.	4 dagen.	5 dagen.	7 dagen.
GM 360	—	28	—	29	—	—
366	—	27—27	—	27	—	—
373	—	17—17—17	—	15—15	—	—
423	18	20	19	18	—	19—20
478	—	18	—	17	—	—
PB 141	—	7	—	—	6	—*

Later gingen wij bij 17 van proefvelden afkomstige monsters na, welke waarden gevonden zouden worden, indien men na het mengen van den grond met  $\text{CaCO}_3$  en het aanroeren met wat water tot een papje, het mengsel direct in de droogstoof bij  $98^\circ \text{C}$  zou drogen. Aangezien wij hierbij het verrassende resultaat verkregen, dat bij direct drogen gemiddeld zelfs een nog iets hoogere waarde voor T—S gevonden werd, laten wij de verkregen cijfers hier volledig volgen (tabel V); zij geven tevens nog een indruk van de verschillen, welke men bij duplo-bepalingen kan verwachten.

De resultaten van dit onderzoek maken het wel zeer waarschijnlijk, dat het niet noodig is de grond gemengd met  $\text{CaCO}_3$  langeren tijd in vochtigen toestand te laten staan en dat het evenwicht tusschen grond en  $\text{CaCO}_3$  zich zeer snel instelt. Veiligheidshalve houden wij echter voorloopig nog vast aan het voorschrift om 2 dagen te wachten alvorens den grond te drogen.

TABEL V.

T-S in mE per 100 gr. grond.

(T-S ausgedrückt in mE p. 100 g. Boden).

Reg. N <sup>o</sup> . v. h. proef- veld.	Omschrijving van het proefveld met object en jaartal.		CaCO <sub>3</sub> %	Na 2 dagen in de droog- stoof 98° C. (Nach 2 Tagen im Trocken- schrank bei 98° C.)		Direct in de droogstoof 98° C. (Sofort im Trocken- schrank bei 98° C.)		T—S gemiddeld (T—S im Mittel)		Verschil direct gedroogd: meer + minder — (Differenz sofort getrocknet: mehr + weniger —)
				1e bep.	2e bep.	1e bep.	2e bep.	na 2 dagen in droog- stoof.	direct in droog- stoof.	
Pr 90	Brouwer I . . . . .	1931	0	14,2	13,6	14,5	—	13,9	14,5	+ 0,6
79	CaT-Proefboerderij									
	V . . . . .	1931	0	13,6	13,0	14,3	13,9	13,3	14,1	+ 0,8
	Idem . . . . .	1930	0	10,2	10,1	11,4	—	10,2	11,4	+ 1,2
	Idem . . . . .	1929	0	11,9	—	10,4	—	11,9	10,4	— 1,5
98	Vellinga-Baard									
	(0—10 cm) . . . . .	1929	0	11,3	—	11,2	10,3	11,3	10,8	— 0,5
90	Brouwer II . . . . .	1930	0,08	9,2	7,8	10,4	9,7	8,5	10,1	+ 1,6
	Idem . . . . .	1931	0,07	10,3	9,7	9,8	—	10,0	9,8	— 0,2
98	Vellinga-Baard									
	(15—20 cm) . . . . .	1929	0	8,7	—	9,4	9,2	8,7	9,3	+ 0,6
79	CaT-Proefboerderij									
	III . . . . .	1931	0,03	5,9	5,4	6,0	5,9	5,7	6,0	+ 0,3
90	Brouwer III . . . . .	1931	0,4	4,3	4,1	5,0	—	4,2	5,0	+ 0,8
98	Vellinga-Baard									
	(0—5 cm) . . . . .	1931	0,33	3,7	—	4,8	3,6	3,7	4,2	+ 0,5
43	Bos-Wehe, veldje 2	1924	0,01	4,1	—	4,6	3,6	4,1	4,1	0
79	CaT-Proefboerderij									
	II . . . . .	1930	0,51	2,8	2,1	3,7	—	2,5	3,7	+ 1,2
	Idem I . . . . .	1929	0,58	1,2	1,1	3,2—2,4	—1,9	1,2	2,5	+ 1,3
	Idem II . . . . .	1928	0,52	2,4	0,4	2,4	—	1,4	2,4	+ 1,0
	Idem I . . . . .	1930	0,51	2,8	1,2	1,6	—	2,0	1,6	— 0,4
	Idem I . . . . .	1931	1,97	—0,4 <sup>1)</sup>	—0,6	2,5	—1,5	— 0,5	0,5	+ 1,0
	Gemiddeld . . . . .		—	—	—	—	—	—	—	+ 0,5

<sup>1)</sup> Voor een mogelijke verklaring voor het vinden van negatieve waarden zie blz. 728.Invloed van de temperatuur op het evenwicht tusschen grond en CaCO<sub>3</sub>.

Uit tabel VI volgt, dat de bepaling van T—S bij kamertemperatuur uitgevoerd kan worden; het is dus niet noodig om, zooals aanvankelijk door ons gedaan werd, de inwerking van CaCO<sub>3</sub> op den grond te doen plaats hebben bij verhoogde temperatuur.

TABEL VI.

**T-S in mE per 100 g grond.**  
*(T-S ausgedrückt in mE p. 100 g. Boden).*

Monster. (Proben.)	Inwerking $\text{CaCO}_3$ bij: (Einwirkung $\text{CaCO}_3$ bei:)			
	25° C.	Kamer- temperatuur. (Zimmer- temperatur.)		
GM 366 (20 mgr) . . . . .	26	27	28	Gedroogd bij 98° C. (Getrocknet bei 98° C.)
366 (10 gr) . . . . .	28	28	—	
373 . . . . .	17	18	18	
478 . . . . .	18	17	19	
423 . . . . .	20	19	18	
PB 141 . . . . .	7	7	7	
PB mengmonster . . . . .	7—9	8	8	

Bij onze eerste proeven, waarbij de grond in kruimeltoestand in cilindertjes aan de inwerking van bijgemengd  $\text{CaCO}_3$  werd blootgesteld, werd de grond +  $\text{CaCO}_3$  uit de cilindertjes, nadat de inwerking beëindigd werd, aan de lucht gedroogd. Met opzet werd niet bij hogere temperatuur gedroogd, omdat de mogelijkheid werd verondersteld, dat bij verhoogde temperatuur de humus aangetast zou worden en dat zich een ander evenwicht zou instellen, terwijl het streven juist was het proces zooveel mogelijk onder de in het veld heerschende omstandigheden te doen verlopen. Later, toen volgens het voorschrift de inwerking in wijdmondsche stopfleschjes plaats vond, vereischte het drogen aan de lucht te veel tijd en werd overgegaan tot drogen in de waterdroogstoof bij 98° C. De cijfers in tabel VII doen zien, dat invloed van de droogtemperatuur (tusschen 18—98° C.) op T—S niet met zekerheid kon worden vastgesteld.

TABEL VII.

**T-S in mE per 100 g grond.**  
(*T-S ausgedrückt in mE je 100 g. Boden.*)

Monster ( <i>Proben.</i> )	Grond + CaCO <sub>3</sub> gedroogd bij: ( <i>Boden + CaCO<sub>3</sub> getrocknet bei:</i> )			2)
	Kamer- temperatuur. ( <i>Zimmer- temperatur.</i> ) 1)	40° C.	98° C.	
GM 366	27	30	29	4 dagen bij 25° C.
373	13	15	15	Idem.
423	17	20—20	18	Idem.
423	17	19	20	2 dagen bij 25° C.
423	17	20	19	3 dagen bij 25° C.

1) De bepalingen in deze kolom werden uitgevoerd in de glazen cilindertjes, geplaatst in een waterbad van 40° C.

2) De gegevens in deze kolom hebben betrekking op de bepalingen, overigens verricht volgens voorschrift, die de in de 3de en 4de kolom vermelde uitkomsten opleverden.

Strikt genomen zijn slechts de cijfers uit de 3de en 4de kolom van tabel VII zuiver te vergelijken; zij werden opzettelijk voor de beantwoording der gestelde vraag op dezelfde wijze bepaald; slechts de droogtemperatuur was verschillend. Het blijkt geen verschil te maken of men bij 40° dan wel bij 98° droogt.

De cijfers in de 2de kolom zijn ontleend aan het vooronderzoek, waarbij een eenigszins andere methode gevolgd wordt (o.a. inwerking CaCO<sub>3</sub> bij 40°). Gezien de cijfers in de tabellen II en VI mag men echter wel aannemen, dat het weinig of geen verschil maakt, of het CaCO<sub>3</sub> bij kamertemperatuur, bij 25° of bij 40° C. op den grond inwerkt.

De uitkomsten verkregen na drogen bij kamertemperatuur zijn allen iets lager dan die in de beide volgende kolommen vermeld. Hierin zou misschien een aanwijzing gelegen kunnen zijn, dat bij drogen bij hogere temperatuur iets hogere waarden voor T—S gevonden worden, hoewel een verschil van 2 mE per 100 g grond (= 0,056 % CaO) op zichzelf niet groot genoeg is om tot een werkelijk verschil te besluiten. Ook dient de mogelijkheid in het oog gehouden te worden dat bij den gekruimelden grond in de cilindertjes de verzadiging met kalk iets minder volledig verloopt dan wanneer de grond met CaCO<sub>3</sub> en water tot een papje wordt aangeroerd.

Zou men inderdaad bij drogen aan de lucht iets lagere waarden vinden,

dan zou dit ook nog het gevolg hiervan kunnen zijn, dat de gevormde bicarbonaten bij kamertemperatuur niet volkomen ontleed worden; met het oog op deze mogelijkheid verdient o. i. drogen bij 98° dan ook aanbeveling.

Tenslotte kan nog opgemerkt worden, dat des zomers op het veld de grond ook bij hogere temperatuur dan 16—20° C. indroogt; uit deze overweging werd aanvankelijk ook bij 40° C. gedroogd.

### Enkele uitkomsten der op pg 701 genoemde potproeven.

Dollardklei PB 141, innig gemengd met ruim 5 %  $\text{CaCO}_3$ , werd 23 April 1930 gebracht in bodemlooze glazen cilinders, die buiten in den grond waren ingegraven, zoodat de bovenrand slechts een paar centimeters boven den omringenden grond uitstak. De cilinders rustten op een zandbed. Zoowel de grond in als buiten de cilinders werd bebouwd (1930: haver met roode klaver; 1931 zomergerst; 1932: haver).

Op verschillende tijdstippen werd een der cilinders uitgegraven en werd de grond na drogen aan de lucht onderzocht op de hoeveelheid  $\text{CaO}$ , welke door den grond uit het  $\text{CaCO}_3$  was opgenomen; de resultaten vindt men in tabel VIII.

In het laboratorium werden (zie de tabellen II, IV en VI) voor T—S waarden gevonden van 5,9 tot 9,8 mE, gemiddeld 7,1. Deze gemiddelde waarde

TABEL VIII.

### Potproeven met $\text{CaCO}_3$ . (*Topfversuche mit $\text{CaCO}_3$* ).

	$\text{CaCO}_3$ . %	CaO gebonden aan klei-humus (10 % HCl). (CaO gebunden an Ton und Humus.) %	CaO opgenomen uit het $\text{CaCO}_3$ . (CaO aufgenommen aus $\text{CaCO}_3$ .)	
			in % van den grond. (in % des Bodens.)	T—S in mE per 100 g grond. (T—S in mE je 100 g Boden.)
Oorspr. grond PB 141 . . . ( <i>Ursprüngl. Boden PB 141</i> )	0	0,749	—	—
Na 5 maanden . . . . . ( <i>Nach 5 Monaten</i> )	5,87	1,041 <sup>1)</sup>	0,292	10,4
Na 8 maanden . . . . .	5,31	1,025	0,276	9,8
Na 17 maanden . . . . .	5,35	0,992	0,243	8,7
Na 35 maanden . . . . .	4,08	1,003	0,254	9,1

<sup>1)</sup> Berekend op  $\text{CaCO}_3$ -vrijen drogen grond. (*Berechnet auf  $\text{CaCO}_3$ -freien Trockenboden*).

ligt dus iets beneden de waarde, welke verkregen werd bij de potproeven, waarbij het evenwicht tusschen grond en  $\text{CaCO}_3$  zich onder vrijwel natuurlijke omstandigheden kon instellen. Of men aan dit geringe verschil waarde moet toekennen, is echter twijfelachtig. In de eerste plaats moet er de aandacht op gevestigd worden, dat bij deze proeven niet T—S werd bepaald op de door ons aangegeven wijze, doch de *stijging van het CaO-gehalte* van den grond (zie blz. 748). Nu is bij deze proeven, in tegenstelling met de proeven in de cilindertjes, uitspoeling van door kalk verdrongen basen niet buitengesloten en derhalve kan de stijging van het CaO-gehalte, uitgedrukt in mE per 100 g grond, *groter* zijn dan de waarde voor T—S. In de tweede plaats zij verwezen naar hetgeen in ons opstel omtrent de nauwkeurigheid der bepalingen werd opgemerkt en in de derde plaats dient men in aanmerking te nemen, dat de in de voorafgaande tabellen vermelde cijfers grootendeels afkomstig zijn van het vooronderzoek, toen wij met de betreffende bepalingen nog minder vertrouwd waren. Verder zij nog herinnerd aan hetgeen op blz. 755 gezegd werd omtrent het bereiken van den verzadigingstoestand door den gekruimelden grond in de cilindertjes.

Wij laten hier volledigheidshalve ook nog volgen de uitkomsten der gelijktijdig aangezette potproeven waarbij dezelfde grond inplaats van met  $\text{CaCO}_3$

TABEL IX.

**Potproeven met  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .**  
(*Topfversuche mit  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .*)

	$\text{CaCO}_3$ . %	CaO gebonden aan klei-humus (10 % HCl). (CaO gebunden an Ton und Humus.) %	CaO opgenomen uit het $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . (CaO aufgenommen aus $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .)	
			in % van den grond. (in % des Bodens.)	T—S in mE per 100 g grond. (T—S in mE je 100 g Boden.)
Oorspr. grond PB 141 . . . ( <i>Ursprüngl. Boden PB 141</i> )	0	0,749	—	—
Na 5 maanden . . . . . ( <i>Nach 5 Monaten</i> )	4,75	1,641 <sup>1)</sup>	0,892	31,8
Na 8 maanden . . . . .	4,76	1,307	0,558	19,9
Na 17 maanden . . . . .	4,41	1,247	0,498	17,8
Na 35 maanden . . . . .	4,14	1,233	0,484	17,3

<sup>1)</sup> Berekend op den  $\text{CaCO}_3$ -vrijen drogen grond. (*Berechnet auf  $\text{CaCO}_3$ -freien Trockenboden*).

vermengd werd met een ongeveer aequivalente hoeveelheid  $\text{Ca(OH)}_2$ . Uit de analysecijfers in tabel IX ziet men, dat zich in dit geval een geheel ander evenwicht instelt, waarbij veel meer  $\text{CaO}$  door den grond gebonden wordt.

Bij een bekalking met bijtende of gebluschte kalk op het veld is een dergelijke zeer hooge verzadiging van den grond met kalk niet te verwachten. Bij deze proeven werd de kalk in groote overmaat ideaal met den grond gemengd en dientengevolge heeft zij gelegenheid gehad onmiddellijk als zoodanig op den grond in te werken, vóór de omzetting in carbonaat plaats greep. Van de kalk die over het land gebracht wordt, hetzij  $\text{CaO}$ , hetzij  $\text{Ca(OH)}_2$ , zal, daar de hoeveelheid veel geringer en de vermenging met den grond zéér onvolledig is, maar een zeer gering gedeelte, waarvan de grootte afhankelijk zal zijn van de omstandigheden, gelegenheid vinden alvorens omgezet te worden in  $\text{CaCO}_3$ , als zoodanig op den grond in te werken.



## Die Bestimmung des Kalkzustandes oder Sättigungsgrades toniger Böden.

### ZUSAMMENFASSUNG.

Der Kalkzustand ungesättigter Tonböden wird an der Landwirtschaftlichen Versuchsstation in Groningen seit mehreren Jahren nach der Methode von HUTCHINSON MAC LENNAN <sup>1)</sup> bestimmt. Diese Methode hat mehrere Jahre gute Dienste erwiesen bei der Beurteilung des Sättigungsgrades toniger Böden und bei dem Studium der Kalkbedürftigkeit dieser Böden. Jedoch hatten sowohl der Methode-HUTCHINSON als der Berechnung des Kalkzustandes (Umrechnung von der vom Boden aus der Kalziumbikarbonatlösung festgelegten CaO-Menge auf das Adsorptionskomplex <sup>2)</sup>) mehrere Bedenken <sup>3)</sup> an und deshalb haben wir uns in den letzten Jahren bemüht mit der Ausarbeitung einer besseren Methode. Hierbei haben wir uns dem Vorschlag HISSINKS angeschlossen, um den Sättigungsgrad V zu definieren durch das Verhältnis der vorhandenen austauschfähigen Basen (S) zu der Menge der Basen, die der Boden im Höchsthalle in austauschfähiger Form zu binden vermag (T), ausgedrückt in Prozenten von T; also:

$$V = \frac{S}{T} \times 100.$$

In Abweichung von HISSINK meinten wir für T die Menge der austauschfähigen Basen wählen zu müssen, welche der Boden enthält wenn er längere Zeit mit einem genügenden Überschuss an CaCO<sub>3</sub> den natürlichen Umständen unserer Tonböden ausgesetzt worden ist. Im Jugendalter, wenn die Tonböden noch reichlich CaCO<sub>3</sub> enthalten, hat T also den Maximalwert, und ist S = T. V ist also = 100 m.a.W.: die Böden sind CaCO<sub>3</sub> gegenüber vollkommen gesättigt.

Wir waren von Meinung, dass das Einstellen dieses Gleichgewichtes zwischen den ungesättigten Böden und dem kohlensauren Kalk sehr viel Zeit fordern würde. Anfänglich stellten wir uns denn auch als Ziel, bei einigen ungesättigten Tonböden zu prüfen, wieviel CaO aus dem Boden beigemischten CaCO<sub>3</sub> unter soviel möglich natürlichen Umständen im Laufe der Zeit vom Boden aufgenommen werden würde und danach eine schnelle und einfache Methode aus zu arbeiten, wobei sich im Laboratorium ungefähr derselbe Sättigungsgrad einstellen würde.

Zur Beantwortung der ersten Frage haben wir ungesättigten Dollardton,

<sup>1)</sup> *Journ. of Agric. Sc.*, Vol. VII, 1915—16, 91.

<sup>2)</sup> Wir haben bis jetzt den Gehalt an Adsorptionskomplex annähernd gleichgestellt mit der Summe von dem Humusgehalt und ein Viertel des Gehaltes an Bodenteilen < 20  $\mu$  („Ton“).

<sup>3)</sup> J. G. MASCHHAUPT. Einige Betrachtungen über die von der Landw. Versuchsstation in Groningen befolgte Methode zur Bestimmung des Kalkzustandes von Tonböden (holl.), *Landb. Tijdschr.* 1932.

innig mit 5 %  $\text{CaCO}_3$  gemischt, in mehrere bodenlose Glaszylinder eingefüllt und in den Versuchsgarten eingegraben. Die Zylinder wurden bebaut und der natürlichen Witterung überlassen. Nach 5, 8, 17 und 35 Monaten wurde einer der Zylinder ausgegraben und wurde im Boden der Gehalt an Totalkalk (10 %  $\text{HCl}$ ) und an  $\text{CaCO}_3$  bestimmt. Die Differenz zwischen Totalkalk und Kalk, gebunden an Kohlensäure, gab den Gehalt an austauschbaren Kalk.

Aus Tabelle VIII, S. 756 ist ersichtlich, dass schon nach 5 Monaten Gleichgewicht eingetreten ist: der Boden hat sich gemittelt mit 0,266 %  $\text{CaO}$  bereichert oder mit 9,5 mE je 100 g Boden (= T—S).

Zu gleicher Zeit wurden dergleiche Topfversuche ausgeführt mit dem kohlensauen Kalke äquivalenten Mengen  $\text{Ca(OH)}_2$ . Tabelle IX, S. 757 lehrt, dass sich beim Zusammenbringen von Boden und  $\text{Ca(OH)}_2$  ein viel höherer Sättigungsgrad einstellt: nach 5 Monaten hat 100 g Boden 31,8 mE  $\text{CaO}$  gebunden statt 10,4 mE aus  $\text{CaCO}_3$ . Später sinkt diese Zahl bedeutend doch nach 35 Monaten ist T—S noch 17,3, also beinahe das Doppelte von diesem Werte bei der Vermischung des Bodens mit  $\text{CaCO}_3$ .

Neben diesen Topfversuchen im Freien haben wir auch gleiche Versuche angestellt im Laboratorium. 50—100 g Boden wurden mit 5 %  $\text{CaCO}_3$  gemischt wonach soviel Wasser hinzugefügt wurde, dass man den Boden locker in kleine Glaszylinder einfüllen konnte. Der Boden ruhte auf einem perforierten Plättchen, indem der Raum unter dem Plättchen mittels zweier Röhrchen mit der freien Luft in Verbindung stand. Die Absicht war den Luftzutritt und dadurch die Kohlensäureproduktion im Boden zu fördern, weil die Kohlensäure in dem natürlichen Boden ohne Zweifel eine Rolle spielt bei dem Zustandekommen des Gleichgewichtes zwischen Boden und  $\text{CaCO}_3$ . Derselbe Gedanke führte dazu die Einwirkung des kohlensauren Kalkes vorzunehmen bei erhöhter Temperatur (22° bis 40° C.) im Thermostate oder im Wasserbade. Die Einwirkungsdauer wechselte von 5 Tagen bis 3 Wochen. Es stellte sich heraus, dass noch die Einwirkungsdauer noch die Temperatur von merkbarem Einfluss auf das Ergebnis war. Auch machte es keinen Unterschied ob man den Boden einfach mit  $\text{CaCO}_3$  mischte oder sehr fein mit  $\text{CaCO}_3$  zerrieb, die Reaktion an der Luft oder in einer  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre verlaufen liesz, den Boden während der Versuchsdauer oftmals benetzte oder eintrocknen liesz (Siehe Tab. I und II, S. 749 u. 750).

Nachher gingen wir dazu über eine kleine Menge des Bodens (10—20 g) mit 400 mg  $\text{CaCO}_3$  und ein wenig Wasser in einer Flasche zu einem Brei zusammen zu rühren. Nach einem oder mehreren Tagen wurde die Flasche in einen Wassertrockenschrank (98° C.) gestellt bis der Boden trocken war. Dann wurde die Flasche mit einem Scheibler-Apparate verbunden und wurde auf die übliche Weise der  $\text{CO}_2$ -Gehalt bestimmt. Aus der Abnahme des  $\text{CO}_2$ -Gehaltes kann

man berechnen, wieviel  $\text{CaO}$  vom Boden gebunden wurde unter Zerlegung eines Teiles des Kalziumkarbonates. Die Ergebnisse waren dieselben wie bei den vorigen Versuchen (Vergleich die Tab. I und III). Nach ein oder zwei Tagen hatte sich das Gleichgewicht schon eingestellt. Spätere Untersuchungen lehrten sogar, dass das Gleichgewicht sich sofort einstellt wenn man Boden,  $\text{CaCO}_3$  und Wasser miteinander mischt. Bei 10 sehr verschiedenen Bodenproben wurde die Flasche mit dem Boden- $\text{CaCO}_3$  Brei sofort nach der Mengung in den Trockenschrank gestellt. Tabelle V, S. 753 zeigt, dass es gleichgültig ist ob man den Boden- $\text{CaCO}_3$  Brei sofort trocknet oder erst nach 2 Tagen; gemittelt wurde im ersten Falle selbst ein noch etwas höherer Wert gefunden.

Es stellte sich also heraus, dass unsere Voraussetzung hinsichtlich der Geschwindigkeit womit das Gleichgewicht zwischen einem ungesättigten Boden und  $\text{CaCO}_3$  sich einstellt, grundfalsch war. Unsere zweite Aufgabe, d. h. eine empirische Schnellmethode aus zu arbeiten womit dieselben Werte gefunden werden wie mit der  $\text{CaCO}_3$ -Methode, wurde hierdurch hinfällig: die  $\text{CaCO}_3$ -Methode selbst konnte als schnelle und leicht auszuführende Laboratoriumsmethode angewendet werden. Nebenbei sei bemerkt, dass es uns inzwischen auch gelungen war die Methode von GEHRING—WEHRMANN und die von KAPPEN (Ca-bzw Na-Azetat) in solcher Weise abzuändern, dass damit ungefähr dieselben T—S Werte gefunden wurden.

Nachdrücklich müssen wir daraufhinweisen, dass die von uns ausgearbeitete Methode diesen grossen Vorteil hat, dass das Reaktionsmittel ( $\text{CaCO}_3$ ), auch am Ende der Reaktion, im Ueberschuss in der festen Phase anwesend ist. Bei jeder Bestimmung stellt sich demzufolge, vorausgesetzt dass beim Ende der Reaktion noch eine genügende Menge  $\text{CaCO}_3$  anwesend ist, ungeachtet der Menge des Bodens, dessen Gehalt an adsorbierenden Bestandteilen und des Sättigungsgrades des Bodens, ein ganz bestimmtes Gleichgewicht ein. Es ist die Schwäche aller bis jetzt vorgeschlagenen Methoden, dass diese letzte Bedingung nicht erfüllt ist.

Zur Berechnung des Sättigungsgrades V eines Bodens hat man zu kennen:

- 1°. S, oder die Menge austauschbarer Basen im Boden;
- 2°. T—S, oder die Menge  $\text{CaO}$ , welche der Boden aufnehmen soll um mit  $\text{CaCO}_3$  in Gleichgewicht zu sein.

Beide Grössen werden ausgedrückt in Milliäquivalente (mE) je 100 g Boden.

T findet man durch die beiden Grössen S und T—S zu summieren.

*Die Bestimmung von T—S.* 10—20 g Boden, je nach dem Gehalte an adsorbierenden Stoffen, Ton und Humus, werden in einer Flasche (Inhalt 150 cm<sup>3</sup>) des Scheibler-Apparates mit 400 mg reines Kalziumkarbonat von grosser

Feinheit und etwas Wasser (12—18 cm<sup>3</sup>) zu einem dicken Brei zusammengerührt. Nach sorgfältiger Mischung mit einem Glasstäbchen lässt man ihn einen Tag bei Zimmertemperatur stehen, rührt um und lässt ihn nochmals einen Tag stehen. Danach wird die Flasche mit Boden in einem Wassertrockenschrank (98° C) getrocknet. Das Trocknen ist nötig zur Zerlegung gebildeter Bikarbonate.

Sodann wird etwa 20 cm<sup>3</sup> Wasser hinzugefügt und ein Röhrchen mit Eisessig (etwa 5 cm<sup>3</sup>) oder mit 25-proc. HCl (etwa 8 cm<sup>3</sup>) in die Flasche gebracht, wonach man die Flasche mit einem Scheibler-Apparate verbindet und auf die übliche Weise das Volumen der entwickelten Kohlensäuremenge bestimmt. Zu gleicher Zeit ermittelt man in einem nebenstehenden Apparate, wie gross bei herrschendem Druck und Temperatur das Volumen der Kohlensäure ist, die aus 400 mg des gebrauchten Kalziumkarbonates entwickelt wird. Aus der Differenz der Volumina CO<sub>2</sub> in beiden Apparaten kann ermittelt werden, wieviel CaO unter CO<sub>2</sub>-Verlust vom Boden aus dem hinzugefügten Kalziumkarbonat aufgenommen worden ist. Diese CaO-Menge, umgerechnet auf mE je 100 g Boden, ist der Wert für T—S d.h. die Menge CaO welche der Boden aufnehmen soll um bei Zimmertemperatur mit CaCO<sub>3</sub> im Gleichgewicht zu sein.

Bei Anwesenheit von CaCO<sub>3</sub> im Boden berücksichtigt man wenn nötig beim Hinzufügen des Kalziumkarbonates die schon im Boden anwesende Menge, damit in Total nicht mehr CO<sub>2</sub> entwickelt werde als mit dem Apparate gemessen werden kann.

Auf S 704 sind zwei Beispiele (mit und ohne CaCO<sub>3</sub>) ausgearbeitet.

Bei einer grossen Zahl Bestimmungen in Duplo variierten die Differenzen von 0—2 mE. Gemittelt war die Abweichung zweier Duplobestimmungen 0.7 mE.

*Die Bestimmung von S.* Die von HISSINK u.a. empfohlenen Methoden zur Bestimmung der Gesamtmenge Basen sind schwierig und zeitraubend. Wir brauchten eine einfache und schnell durchführbare Methode und meinten diese vorläufig gefunden zu haben in der von KAPPEN <sup>1)</sup> beschriebenen Schnellmethode, wobei der Boden mit 0.1 -Salzsäure geschüttelt und den nicht von den austauschfähigen Basen neutralisierten Teil der Salzsäure zurücktitriert wird. Nun hat man bei dieser Reaktion mit einem Gleichgewichtszustande zu tun und das Ergebnis ist also abhängig von dem Verhältnisse worin man Boden und Salzsäure zusammenbringt. Behandelt man die schon einmal mit HCl extrahierte Bodenmenge zum zweiten Male mit HCl, so gehen

<sup>1)</sup> Die Bodenazidität, 169.

aufs neue Basen in Lösung. Bei einmaliger Extraktion findet man also zu niedrige Werte; deshalb haben wir für den Fall dasz gröszere Genauigkeit erwünscht ist, die Methode auf folgende Weise abgeändert.

*Vorschrift.* 20 g Boden (bei Anwesenheit von viel  $\text{CaCO}_3$  10 g) werden mit 150 cm<sup>3</sup> 0.1 n-HCl übergossen und einige Male geschüttelt. Nach einer halben Stunde werden 100 cm<sup>3</sup> der Flüssigkeit in einen 100 cm<sup>3</sup>-Meszkolben abgegossen und 100 cm<sup>3</sup> frisches HCl zum Boden gegeben. Diese Behandlung wiederholt man noch zweimal, bzw. nach  $\frac{1}{2}$  und nach 2 Stunden, wonach man den Boden mit 150 cm<sup>3</sup> 0.1 n-HCl über Nacht stehen lässt. Am folgenden Tage werden von den 4 Extrakten aliquote Teile zusammengefügt, filtriert und 25 cm<sup>3</sup> des Filtrates nach aufkochen mit 0.1 n-NaOH mit Phenolphthalein als Indikator titriert. Die Titration wird in Hinblick auf die Möglichkeit der Anwesenheit von Eisen- und Aluminiumchloriden, fortgesetzt bis die rote Farbe nach 10 Sek. Schütteln noch bestehen bleibt.

Diese Methode gibt gut reproduzierbare Werte. Bei 24 Bodenproben, bei welchen S variierte von 9.7 bis 79.3 mE, wurden Duplobestimmungen ausgeführt; die grözste Abweichung war 1 mE, gemittelt war sie 0.36 mE. Der Einfluss eines Fehlers im S-Werte von 1 mE auf V ist gering; statt  $V = \frac{S}{T} \times 100$  findet man  $V = \frac{S \pm 1}{T \pm 1} \times 100$ . Nur bei stark ungesättigten Böden wird der Einfluss des Fehlers von mehr Bedeutung.

Die Methode ist auf diese Weise ausgeführt aber ziemlich umständlich und so drängte sich die Frage auf, ob bei den täglichen Untersuchungen, welche meistens keine grosse Genauigkeit fordern, eine einmalige Extraktion nicht genügt, vorausgesetzt dasz man das Verhältnis zwischen Boden und Salzsäure so weit nimmt, als die Genauigkeit der Analyse eben zulässt. Zur Beantwortung dieser Frage haben wir bei 29 Dollardtonböden S bestimmt mit wiederholter Ersetzung der Salzsäure und daneben mit einmaliger Extraktion. Bei den letzten Bestimmungen nahmen wir statt 25 g Boden auf 150 cm<sup>3</sup> Salzsäure, 5 g auf 100 cm<sup>3</sup>. Mit einmaliger Extraktion wurde für S im Mittel 95 % des Wertes bei mehrmaliger Extraktion gefunden.

Mit der Formel  $V = 100 \frac{S}{T}$  lässt sich leicht berechnen, welchen Fehler man bei Benutzung der abgekürzten Methode macht (Siehe S. 708) Man findet

bei V = 50	Fehler 1.3 %
„ V = 40 und 60	„ 1.2 „
„ V = 30 „ 70	„ 1.1 „
„ V = 20 „ 80	„ 0.9 „
„ V = 10 „ 90	„ 0.5 „

Der Fehler ist unabhängig vom T—Werte und die obengenannten Fehler gelten also für alle Bodenarten, ungeachtet des Ton- und Humusgehaltes.

Wir kommen also zu dem Schlus, dass der Einfluss des Fehlers, welchen man bei einmaliger Extraktion macht, so gering ist, dass man, selbst bei tonreichen Böden (hohe S-Werte) sich auf eine einmalige Extraktion beschränken kann, unter der Bedingung, dass das Verhältnis zwischen Boden und Salzsäure genügend weit sei.

Auf S. 708 sind zwei Beispiele der S-Bestimmung (Boden ohne und mit 0,58 %  $\text{CaCO}_3$ ) ausgearbeitet. Wenn der Boden  $\text{CaCO}_3$  enthält findet man bei der Bestimmung nicht S sondern  $S + \text{mE } \text{CaCO}_3$ ; es bedarf dann also einer  $\text{CaCO}_3$ -Bestimmung, die freilich auch für die Bestimmung des (T—S)-Wertes nötig ist.

Es liegt auf der Hand zu fragen, ob tatsächlich bei der Behandlung mit 0,1 n-HCl nur austauschbare Basen in Lösung gehen, ohne dass die Mineralien angegriffen werden. Zur Beantwortung dieser Frage sind wir jetzt beschäftigt mit der Vergleichung der HCl-Methode mit denjenigen, welche von RICE WILLIAMS und von SCHICK und ZAKARIAS vorgeschlagen wurden.

Die Genauigkeit der V-Bestimmung wird bestimmt durch die Fehler, welche den Bestimmungen von S und T—S anhaften. Aus Duplo-Bestimmungen bei verschiedenen Dollardtonböden berechneten wir einen mittleren Fehler für T—S von 0,74 mE und für S von 0,33 mE. In der Annahme dass die mittleren Fehler bei der täglichen Laboratoriumarbeit etwas grösser und für beide Bestimmungen gleich 1 mE sind, welche Fehler sind dann bei V zu erwarten? Auf S. 711 haben wir den Fehler für verschiedene Fälle berechnet und zwar:

I. für den Fall dass die Fehler bei der S- und bei der (T—S)-Bestimmung in derselben Richtung liegen, also beide 1 mE zu hoch oder zu niedrig:

- a. für einen Boden mit hohem „Ton-Humus“ Gehalt. T zB. = 50;
- b. für einen Boden mit niedrigem „Ton-Humus“ Gehalt. T zB. = 15;

II. für den Fall die beiden Fehler in entgegengesetzter Richtung liegen.

In dem letzten Fall ist für alle Sättigungszustände der Fehler  $= \frac{1}{T} \times 100$  und ist er also nur vom Maximaladsorptionsvermögen des Bodens (Ton- und Humusgehalt) abhängig. Bei einem schweren Tonboden mit einem T-Werte = 50 ist bei der genannten Voraussetzung der Fehler in V gleich  $\frac{1}{50} \times 100 = 2\%$ ; bei einem leichten Lehm Boden mit einem T-Werte von zB 16 ist der Fehler  $\frac{1}{16} \times 100 = 6,3\%$ .

Bei Böden mit niedrigem Ton- und Humusgehalt (niedrige T-Werte) können die Fehler bei der V-Bestimmung ziemlich gross werden (5 à 6 %) und wird man deshalb gut tun immer Duplo-bestimmungen aus zu führen.

#### **Einige bis jetzt bei der Ausführung der V-Bestimmung gemachten Erfahrungen.**

Man würde erwarten — zur Untersuchung gelangten hauptsächlich Bodenproben von einem einzigen Bodentypus (Dollardton) mit nur geringeren Unterschieden im Ton- und Humusgehalt — dass man bei allen untersuchten Bodenproben, ungeachtet des Sättigungsgrades, stets ungefähr denselben T-Wert finden würde. Dies war jedoch nicht der Fall: die Dollardböden mit  $\text{CaCO}_3$ , hatten einen höheren T-Wert als die, welche im Laufe der Zeit durch Ausspülung von allem kohlensauren Kalke beraubt worden waren. Dass die Böden mit  $\text{CaCO}_3$  einen höheren V-Wert haben als die Böden ohne  $\text{CaCO}_3$ , ist einleuchtend. Das Ein und Ander ist aus Tab. I ersichtlich.

Die letzte Spalte der Tabelle gibt die Zahlen für den CaO-Gehalt des „Ton-Humus“ (=  $\frac{1}{4}$  des Tongehaltes + Humusgehalt) im Zustande der Sättigung mittels  $\text{CaCO}_3$ . Diese Zahlen zeigen dasselbe Bild als die Zahlen für die T-Werte; die numerische Ubereinstimmung zwischen den Zahlen der beiden letzten Spalten ist zufällig und hängt mit dem Ton-Humusgehalt dieser Böden zusammen.

Aus diesen Ergebnissen würde man die Folgerung ziehen können, dass es bei Böden, welche im Laufe der Zeit allen kohlensauren Kalk verloren haben, und bei denen der Sättigungsgrad auf 69—92 % zurückfiel, nicht mehr möglich ist durch Behandlung mit  $\text{CaCO}_3$  denselben T-Wert zu erreichen, mit anderen Worten, den S-Wert auf dieselbe Höhe zu bringen als bei Dollardböden, welche noch reichlich  $\text{CaCO}_3$  enthalten und bei denen das Adsorptionskomplex sich unter natürlichen Umständen mit CaO hat sättigen können.

Aus Tabelle 2 erleuchtet, dass die Bodenproben mit 0,7—0,2 %  $\text{CaCO}_3$  schon nicht mehr völlig gesättigt sind ( $V = 94\text{—}97\%$ ); hiermit geht eine ziemlich deutliche Erniedrigung des T-Wertes zusammen. Gröszer ist der Fall des T-Wertes, sobald der Boden allen  $\text{CaCO}_3$  verloren hat und V bis auf 90—92 % gesunken ist. Bei weiterer Abnahme von V scheint der T-Wert konstant zu bleiben.

In dieser Tabelle findet man auch die mittleren Kalkzustandszahlen, bestimmt nach der Methode-HUTCHINSON. Daneben stehen auf dieselbe Weise auf „Ton-Humus“ bezogen Kalkzustandszahlen, wobei jedoch von der CaO-Menge ausgegangen wurde, die bei der Behandlung mit  $\text{CaCO}_3$  gebunden wurde. Es ist einleuchtend, dass die letzten Zahlen tiefer liegen als die HUTCHINSON-Zahlen, da der Nullzustand bei der  $\text{CaCO}_3$ -Methode bei einem höheren Sättigungsgrad, bei einem höheren pH liegt als bei der Methode-HUTCHINSON.

Auch aus Tabelle 3 geht hervor, dass ein Tonboden schon ungesättigt ist in Bezug auf  $\text{CaCO}_3$  noch ehe aller kohlensäure Kalk durch Ausspülung aus dem Boden verschwunden ist. Der CaO-Gehalt des Ton-Humus (Total CaO vermindert mit CaO gebunden an  $\text{CaCO}_3$ ) nimmt nämlich schon bedeutend ab ehe der kohlensäure Kalk vollständig ausgespült worden ist (3te Spalte).

Addiert man die Zahlen für CaO je 1000 T „Ton-Humus“ und die für den Kalkzustand CaT, so findet man den CaO-Gehalt des Ton-Humus bei  $\text{CaT} = 0$ ; wie man aus der vierten Spalte sieht, bekommt man stets ungefähr denselben Wert, gemittelt 35,5. Mit dieser Zahl kann man für Böden von demselben Typus und ungefähr gleicher Zusammensetzung (Ton- und Humusgehalt), wie es hier der Fall ist, ausrechnen, wieviel Einheiten der Kalkzustand von alkalischen Böden oberhalb Null gelegen ist (Siehe die + Zahlen in der zweiten Spalte).

Die Tabellen 4 und 5 zeigen dasselbe Bild wie Tabelle 3.

Tabelle 6 gibt den CaO-Gehalt des „Ton-Humus“ in einigen Dollardpoldern von verschiedenem Alter. Die Zahlen beziehen sich auf Mischproben zusammengestellt aus einer grossen Zahl Einzelproben, welche in den Jahren 1918—1925 von der Versuchsstation systematisch im Dollardgebiete genommen wurden. Die CaO-Zahlen der beiden ältesten Polder sind niedriger als die der jüngeren Polder, wodurch man den Eindruck bekommt, dass bei den ältesten Poldern, ungeachtet der Anwesenheit von 0,7 bis 1,4 %  $\text{CaCO}_3$ , der Ton-Humus bereits nicht mehr vollkommen mit CaO gesättigt ist.

Oben wiesen wir daraufhin dass, obgleich man bei Böden von derselben Formation (hier Dollard-Absetzung) und mit demselben Ton- und Humusgehalt einen konstanten T-Wert erwarten würde, gleichviel ob man zu tun hätte mit einem jungen Boden, der noch reich an  $\text{CaCO}_3$  und deshalb vollkommen gesättigt ist ( $\text{T}=\text{S}$ ), oder mit einem alten, stark ausgelaugten  $\text{CaCO}_3$ -freien und also ungesättigten Boden, sich herausstellte dass dieser in Wirklichkeit nicht der Fall ist.

Der erste Gedanke, welcher sich hier aufdrängt ist, dass man schliesslich bei der Behandlung des Bodens mit  $\text{CaCO}_3$  im Ueberschuss ( $\text{T}-\text{S}$  Bestimmung) doch nicht den natürlichen Sättigungszustand der noch von Natur  $\text{CaCO}_3$ -reichen Böden erreicht. Dass diese Erklärung jedoch nicht triftig ist, lehrt Tabelle 7. Bei 11 Bodenproben mit 0,7—0,2 %  $\text{CaCO}_3$ , die gemittelt je 100 g Boden 52,7 mE Basen enthalten, werden bei der  $\text{T}-\text{S}$  Bestimmung noch 2,6 mE festgelegt; hier ist der Boden also noch nicht im Gleichgewicht mit  $\text{CaCO}_3$ . Bei 10 Proben ohne  $\text{CaCO}_3$  wird dieselbe Gleichgewichtslage jedoch nicht erreicht; indem S 14mE kleiner ist werden nur 5,6 mE gebunden und wird folglich einen T-Wert, nicht von 55 doch nur von 44 gefunden.

Sodann kommt die Frage auf, ob vielleicht das Adsorptionskomplex beim



älter werden des Bodens einer Aenderung unterliegt hinsichtlich Art (Abbau der Zeolithen) oder Menge (Transport der feinsten stark adsorptiven Bodenteilchen aus der Ackerkrume nach tieferen Schichten) oder beiden, wodurch das Adsorptionsvermögen des Bodens abnimmt.

Wir haben nun 2 Dollardtonböden einer kontinuierlichen Extraktion mit  $\text{CO}_2$ -haltigem Wasser unterworfen, so dass fortführen der feinsten Bodenteilchen ausgeschlossen war (Absaugen des Extraktes durch ein Pukallfilter). Der Extrakt, im ganzen ungefähr 40 l, war vom Anfang bis zum Ende vollkommen klar, selbst fehlte jede Opaleszenz. In Tabelle 7a findet man die Untersuchungsergebnisse vor und nach der Extraktion. Hieraus geht hervor, dass die Extraktion, ohne dass dabei kolloidale Bodenbestandteile verloren gingen, den T-Wert stark herabgesetzt hat und zwar zu einem Betrag wie bei Dollardtonböden, welche im Laufe der Zeit auf natürlichem Wege allen kohlensauren Kalk und ein Teil des adsorptiv gebundenen Kalkes verloren haben (Sie Tab. 1 und 2).

Mit Bestimmtheit dürfen wir noch nicht von einer Aenderung, von einem Abbau des Adsorptionskomplexes beim Altern des Tonbodens sprechen, da noch andere Möglichkeiten offen bleiben. So ist es nicht ausgeschlossen, dass in Tonböden auch noch Ca- und Mg-Salze vorkommen (Silikate und Phosphate), also Basen welche nicht adsorptiv gebunden sein, während die noch wenig ausgelaugten  $\text{CaCO}_3$ -haltigen Böden daran reicher sind als die stark ausgelaugten Böden ohne  $\text{CaCO}_3$ . In diesem Falle wird man, besonders bei den erstgenannten Böden, einen zu hohen S-, und deshalb auch einen zu hohen T-Wert finden, sofern die erwähnten Salze von 0,1 n-HCl zerlegt werden und diese Säure neutralisieren. Eine nähere Prüfung der S-Bestimmung ist deshalb nötig.

Es können sich in den Methoden zur Bestimmung von S und T—S bei Karbonathaltigen Böden noch andere Fehler verstecken, welche einen zu hohen T-Wert zufolge haben. Es treten nämlich bei der Bestimmung von Karbonaten im Boden eigentümliche Schwierigkeiten auf.

Schon lange ist bekannt, dass man bei der  $\text{CO}_2$ -Bestimmung in Böden und in einigen Mergelsorten mit HCl höhere Werte bekommt als mit Essigsäure. A. MAYER (*Landw. Vers. St.* 51, 1899, 339) kam zu dem Schluss, dass dies der Anwesenheit von Ferro-karbonat zuzuschreiben sei und schrieb darum zur Bestimmung des  $\text{CaCO}_3$ -gehaltes in Böden und Mergeln den Gebrauch von Essigsäure vor, weil die Ferro-karbonate davon nicht angegriffen werden.

Wenn tatsächlich der höhere  $\text{CO}_2$ -gehalt, den man beim Gebrauch von HCl findet, ausschliesslich von Eisenkarbonaten herrührte, so würde die Sache ganz einfach sein: man sollte zur Bestimmung von S den  $\text{CaCO}_3$ -Gehalt des Bodens entschieden mit Essigsäure ermitteln müssen, weil man beim Gebrauch

von HCl einen zu hohen Gehalt an  $\text{CaCO}_3$  und deshalb einen zu niedrigen S-Wert finden würde. Bei der S-Bestimmung selbst mittels 0,1 n-HCl liefert die Anwesenheit von Eisenkarbonaten keine Schwierigkeit, weil das gebildete Eisenchlorid bei der Titration hydrolysiert und das zurückgebildete Salzsäure mit der unverbrauchten Salzsäure titriert wird.

Der Unterschied zwischen der  $\text{CO}_2$ -Menge, welche von HCl und derjenigen, die von Essigsäure aus Tonböden freigemacht wird, ist grösser je nachdem der Karbonatgehalt des Bodens höher ist. Dies ist deutlich ersichtbar aus Tabelle 8, welche sich bezieht auf 291 niederländischen Tonböden verschiedener Herkunft. Tabelle 9 und 10a zeigen, dass bei den jüngeren Dollardböden mit hohem  $\text{CaCO}_3$ -Gehalt die Differenz zwischen  $\text{CaCO}_3$ -Essigsäure und  $\text{CaCO}_3$ -HCl (bzw.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) grösser ist als bei den älteren Dollardböden mit niedrigem  $\text{CaCO}_3$ -Gehalt.

Die Daten in Tabelle 10b beziehen sich auf Flusztonböden. Es fällt auf, dass die Differenzen hier im Allgemeine noch grösser sind als bei den jüngsten  $\text{CaCO}_3$ -reichsten Dollardböden. Vielleicht spielt also die Bodenart auch eine Rolle.

Es ist einigermaßen befremdend, dass die Karbonate, welche nicht von Essigsäure angegriffen werden, doch mit der Zeit aus dem Boden verschwinden und also offenbar in  $\text{CO}_2$ -haltigen Wasser löslich sind.

Betrachten wir jetzt Tabelle 11. Die  $\text{CaCO}_3$ -Bestimmungen wurden mindestens in Duplo ausgeführt. Bei der Bestimmung von S wurde das eine Mal  $\text{CaCO}_3$ -HCl (5te Spalte) das andre Mal  $\text{CaCO}_3$ -Essigsäure (6te Spalte) in Abzug gebracht. T wurde mit beiden S-Werten berechnet während bei der Bestimmung von T—S stets Essigsäure benutzt wurde (7te und 8te Spalte). Die Differenzen zwischen den T-Werten in beiden Spalten sind also nur dem Unterschiede in der S-Bestimmung zu schreiben.

Es fällt auf, dass beim Gebrauch von HCl die niedrigsten Werte für S und T gefunden werden bei den Böden mit den höheren  $\text{CaCO}_3$ -Zahlen, indem beim Gebrauch von Essigsäure, wie wir früher schon sahen, das Umgekehrte der Fall ist. Dies deutet auf einen Analysefehler hin, da man bei einem höheren  $\text{CaCO}_3$ -Gehalt des Bodens eine höhere Sättigung, also einen höheren S-Wert erwarten darf und ganz bestimmt nicht das Gegenteil. Es hat den Anschein, alsob ein Teil der Karbonate Eisenkarbonate sind; in diesem Falle bringt man, wenn man die Karbonate mit HCl bestimmt, zu viel nicht-adsorptiv gebundenen Basen in Minderung und bekommt man also einen zu niedrigen Wert für S.

Wenn die unbekannten Karbonate, welche wohl von HCl, nicht von Essigsäure zersetzt werden, nur aus  $\text{MgCO}_3$  (Magnesit oder Dolomit) bestanden, oder wenn ein Teil des kohlensauren Kalkes nur deshalb nicht von Essigsäure

angegriffen wurde, weil die  $\text{CaCO}_3$ -Teilchen durch Umhüllung von Eisenverbindungen der Einwirkung der Essigsäure entzogen waren, so würde man, vorausgesetzt dass der wirkliche T-Wert bei gleichem Gehalt an Adsorptionskomplex für ein und denselben Bodentypus konstant sei, mit Essigsäure für T mit dem  $\text{CO}_2$ -Gehalte abnehmende, mit Salzsäure aber konstante Werte finden müssen.

Für den Fall dass die unbekannten Karbonate nur aus Eisenkarbonaten bestanden, würde man mit Essigsäure konstante, mit Salzsäure dagegen bei abnehmenden  $\text{CaCO}_3$ -Gehalt zunehmende T-Werte finden müssen.

Aus Tabelle 11 sieht man, dass die Änderung des T-Wertes mit dem  $\text{CaCO}_3$ -Gehalt in entgegengesetzter Richtung verläuft wenn man statt Essigsäure bei der S-Bestimmung Salzsäure anwendet. Hat man also vielleicht hier zu tun mit einer Kombination der obengenannten Voraussetzungen und bestehen die unbekannten Karbonate in Tonböden zum Teil aus  $\text{MgCO}_3$  (bzw.  $\text{CaCO}_3$  von Eisenverbindungen umhüllt) zum Teil aus Eisenkarbonaten?

Es sei darauf hingewiesen, dass diese Schwierigkeiten nur auftreten bei Böden, welche  $\text{CaCO}_3$  enthalten und die sich also der völligen Sättigung nähern. Der Einfluss auf die V-Werte, wenn man bei der Bestimmung der Karbonate statt Essigsäure Salzsäure nimmt, ist gering (Tab. 11, letzte Spalten). Praktisch ist also die Frage der unbekannten Karbonate für die V-Bestimmung nur von geringer Bedeutung. Vielleicht nähert man sich dem richtigen Werte für S und T noch am besten, wenn man für den Karbonatgehalt des Bodens das Mittlere der HCl- und Essigsäuremethoden nimmt.

Wir machen noch darauf aufmerksam, dass auch wenn man bei der S-Bestimmung die von HCl zerlegbaren Karbonate in Abzug bringt, man doch noch höhere T-Werte findet als bei karbonatfreien Böden. (Siehe Tab. 1, 2, 7 und 11). Auch die starke Senkung des T-Wertes bei Extraktion des Bodens P. B. 48 (Tab. 7a) mit  $\text{CO}_2$ -haltigem Wasser, kann nicht durch einen Fehler in der Karbonatbestimmung erklärt werden. Mit HCl würde der  $\text{CaCO}_3$ -Gehalt vermutlich 0,2 % höher gefunden worden sein (Siehe Tab. 8 und 11) oder ungefähr 4 mE je 100 g Boden. In dem ursprünglichen Boden würde T also am höchsten 4 mE zu hoch gefunden sein indem die Abnahme des T-Wertes 13 mE beträgt.

Es bleibt also Veranlassung zu vermuten dass, nachdem alle Karbonate aus dem Boden ausgespült sind, eine wirkliche Senkung des T-Wertes eintritt, solange dafür kein anderer Fehler in der Bestimmung von S und T—S verantwortlich gestellt werden kann. Die Untersuchungen in dieser Richtung werden fortgesetzt.

Schliesslich haben wir bei denselben Bodenproben wie in Tab. 11 untersucht, welchen Einfluss es bei  $\text{CaCO}_3$ -haltigen Böden haben würde, wenn man

bei der Bestimmung von T—S statt Essigsäure Salzsäure verwenden würde. Weil T—S berechnet wird aus der Differenz zweier  $\text{CO}_2$ -Bestimmungen (vor und nach der Behandlung des Bodens mit  $\text{CaCO}_3$ ) erwarteten wir keinen Unterschied. Dennoch traten Unterschiede auf, wie aus Tabelle 12 ersichtlich ist; bei den ersten sechs Proben, das sind die Proben mit den höchsten  $\text{CaCO}_3$ -Gehalten (Siehe Tab. 11) wird für T—S mit HCl ein höherer Wert gefunden als mit Essigsäure. Berechnet man nun mit S ( $\text{CaCO}_3\text{-HCl}$ ) und T—S (HCl) die V-Werte, so kommt man zu dem sonderbaren Ergebnis, dass die Böden mit 0,88—4,53 %  $\text{CaCO}_3$  (Essigsäure) einen niedrigeren Sättigungsgrad haben würden als die übrigen Böden mit weniger  $\text{CaCO}_3$ . Dies nun darf wohl als unmöglich betrachtet werden und hierdurch ist u.E. der Gebrauch von HCl verurteilt. Sodann drängt die Frage sich auf, ob nicht in der Analyse eine Ursache für diese Anomalie zu finden ist. Erstens sei darauf aufmerksam gemacht, dass bei den sechs ersten Bodenproben in Tabelle 12 für T—S (Essigsäure) viermal ein *negativer* Wert gefunden wurde, also bei der zweiten  $\text{CO}_2$ -Bestimmung (nach Behandlung mit  $\text{CaCO}_3$ ) mehr  $\text{CO}_2$  freigesetzt wurde als übereinstimmt mit dem  $\text{CO}_2$ -Gehalt des ursprünglichen Bodens und des hinzugefügten kohlensauen Kalkes, was nicht anders zu erklären ist als durch anzunehmen, dass bei der Behandlung des Bodens mit  $\text{CaCO}_3$  Karbonate der Essigsäure zugänglich gemacht wurden, die es vorher nicht waren.

Bei der Bestimmung von T—S bei Anwendung von HCl fanden wir offenbar zu hohe Werte. Das ist nur möglich wenn bei der Behandlung des Bodens mit Wasser und darauffolgendem Trocknen, Karbonate zerlegt werden und  $\text{CO}_2$  entweicht, ohne Vermittlung des ungesättigten Adsorptionskomplexes des Bodens. In der Tat nahm der Karbonatgehalt der drei ersten Böden aus Tabelle 12 bei Behandlung mit Wasser und darauffolgendem Trocknen, wie bei der T—S Bestimmung, ab, wie aus Tabelle 13 zu ersehen ist. Aus Tabelle 14 geht hervor, dass man auch bei Anwendung von Essigsäure eine geringe Abnahme des Karbonatgehaltes findet beim Anrühren des Bodens mit Wasser und darauffolgender Trocknung. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass man hier zu tun hat mit der Anwesenheit von Bikarbonaten in an der Luft getrockneten Böden.

Wir haben gefunden, dass auch Tonböden, welche von vornherein mehrere Zehntelprocente  $\text{CaCO}_3$  enthalten, doch aus hinzugefügten kohlensauen Kalke  $\text{CaO}$  aufnehmen können und also  $\text{CaCO}_3$  gegenüber ungesättigt sind. Weshalb sind die  $\text{CaCO}_3$ -Resten im Boden nicht mit dem ungesättigten Adsorptionskomplex in Reaktion getreten? Aus von uns angestellten Versuchen (Tabelle 15) geht hervor dass, selbst wenn man den Boden sehr fein vermahlt, dann mit etwas Wasser anrührt und danach trocknet, nur eine ganz geringe Menge

des kohlensauren Kalkes aufgenommen wird. Man bekommt also den Eindruck, dass die letzten Resten  $\text{CaCO}_3$  von einer Hülle, vermutlich von Eisen, möglich auch Humusverbindungen eingeschlossen und deshalb nicht reaktionsfähig sind. Diese Umhüllung kann auch eine der Ursachen sein warum man bei der Karbonatbestimmung mit  $\text{HCl}$  höhere Werte findet als mit Essigsäure.

### **Anwendung der $\text{CaCO}_3$ -Methode zur Bestimmung des Sättigungsgrades V bei der Untersuchung des Bodens einiger Kalkdüngungsversuchsfelder.**

#### *1. Das Bekalkungsversuchsfeld auf Parzelle 11 der Versuchswirtschaft in Nieuw Beerta.*

Die Tabellen auf S. 733 und 734 geben die mittlere Zusammensetzung des Bodens und die Mengen Kalk, welche dem Boden zugefügt bzw. mittels Schwefel entzogen wurden.

Tabelle 17 zeigt die Ergebnisse der Bodenuntersuchungen (Mischproben der Objekten) in den aufeinanderfolgenden Jahren.

In 1929 ist der Einfluss der Bekalkung (August 1928) und der Kalkentziehung deutlich merkbar bei den Zahlen für V, CaT und CaO; in 1930 werden ungefähr dieselben Zahlen gefunden. Trotz der Anwesenheit von einem halben Prozent  $\text{CaCO}_3$  ist bei den Objekten I und II der Zustand der völligen Sättigung noch nicht erreicht; durch die Bemergelung (Augusts 1930) ist in 1931 bei I der V-Wert jedoch auf 100 gestiegen. Die Anwendung von Schwefel bei V hat in 1931 den V-Wert deutlich gedrückt. Auch bei den Zahlen für CaT, CaO und pH gelangt die entkalkende- (entbasende) Wirkung des Schwefels deutlich zum Ausdruck.

Nach unserer Meinung geben die V-Zahlen ein besseres Bild der gegenseitigen Verhältnisse der Zuständen, worin die Böden bei den verschiedenen Objekten hinsichtlich der Basensättigung sich befinden, als die Zahlen für den „Kalkzustand“, wie dieser bisher mittels der Methode von HUTCHINSON bestimmt wird.

Für den T-Wert wurde wieder den für entkalkten Dollardböden üblichen niedrigen Betrag gefunden. Hier drängt sich also wieder die Frage auf, ob bei diesem Boden, wobei der Sättigungsgrad im Laufe der Zeit bis auf 75 % gesunken ist, das Adsorptionsvermögen, sei es durch Abbau der Zeolithen, sei es durch Verlust von den stark adsorptiven feineren Bodenteilchen, abgenommen hat. Von einem wieder „Aufbauen“ der Zeolithen durch Bekalkung, mit dem Erfolg einer Zunahme des Adsorptionsvermögen, fällt bei I und II noch

nichts zu spüren. Die Zukunft musz lehren, ob mit der Zeit der Boden sich in dieser Hinsicht wieder herstellen wird. Sollte dieses nicht der Fall sein und sollten unsere weiteren Untersuchungen ausweisen, dasz die Abnahme des T-Wertes nicht die Folge eines analytischen Fehlers ist, so würde daraus geschlossen werden müssen, dasz es nicht möglich ist einen Tonboden, der einmal bis zur sauer Reaktion entkalkt worden ist, wieder vollkommen in den Jugendzustand zurück zu führen: das Adsorptionskomplex würde offenbar im Laufe der Zeit eine nicht wieder herzustellen Aenderung erlitten haben. *Sicherstellung der Ursache, welche der Abnahme des T-Wertes zu Grunde liegt, ist also von groszer Bedeutung.*

Zieht man von S den adsorptiv gebundenen Kalk (mE) ab, so bekommt man die mE andrer Basen (Mg, K, Na) je 100 g Boden. (Siehe Tab. 20). Die Genauigkeit dieser Zahlen lässt das Ziehen von sicheren Schlüssen nicht zu; vielleicht darf man bei I zur Abnahme der anderen Basen unter Einfluss der schweren Bekalkung schlieszen.

Der Gehalt an andren Basen ist auf dem Versuchsfelde gemittelt 6,5 mE je 100 g Boden oder 30 mE je 100 g „Ton-Humus“. Aus den beiden vorletzten Spalten der Tabelle 21 ist zu entnehmen, dasz der Gehalt an andren Basen bei den jüngeren Dollardböden bedeutend höher ist. Weiter ergibt sich aus diesen Zahlen, dasz der Gehalt abnimmt je nachdem der Boden älter wird und die Auslaugung weiter fortgeschritten ist. In der letzten Spalte sind diese Zahlen in Prozentsätzen von S umgerechnet; hieraus geht hervor dasz der Prozentsatz bei dem Groden viel höher ist als bei den schon bedachten Poldern. Bei den Polderböden ist der Prozentsatz am höchsten bei den jüngsten Poldern (Reiderw. polder A und B); danach tritt bei der Ackerkrume sowohl wie bei dem Untergrund, eine Abnahme ein mit dem älter werden des Bodens, doch bei dem ältesten der untersuchten Polder sind die Zahlen wieder etwas höher. Für das Versuchsfeld ist der Prozentsatz 23,6.

Wir meinen hieraus den Schlusz ziehen zu können, dasz die Auslaugung der andren Basen kurz nach der Bedeichung viel schneller verläuft als die des Kalkes (Na und Mg) und dasz auch weiterhin beim älter werden des Polderbodens die andren Basen etwas schneller ausspühlen als der Kalk bis nach anderthalb Jahrhundert CaO und die andren Basen gleich schnell auslaugen, sodasz das Verhältnis ungefähr dasselbe bleibt.

Es sei darauf hingewiesen, dasz man auch hier mit einer bleibende Aenderung des Adsorptionskomplexes zu tun hat, welche durch Bekalkung nicht wieder hergestellt wird.

2. *Das Bekalkungs — zugleich Kali — Versuchsfeld bei A. Brouwer in Scheemda.*

Dieses Versuchsfeld liegt am Rande des Dollardgebietes. Der Boden ist vermutlich zu betrachten als alten Dollardton, der sich vermischt mit diluvialem Sande abgesetzt hat; die Möglichkeit einer noch älteren Meeresabsetzung ist jedoch nicht ausgeschlossen.

In Tabelle 22 findet man die mittlere Zusammensetzung des Bodens; Kalkzustand und pH sind für diesen Bodentypus sehr niedrig. Der Gehalt des „Ton-Humus“ an  $\text{CaO}$ , 34,5 ‰, beim Kalkzustand 0, weicht sehr wenig ab von dem Gehalt, welchen wir für den Boden des Versuchsfeldes in Nieuw Beerta fanden, nämlich 36 ‰ (Tab. 16).

Das Versuchsfeld wurde in September 1929 angelegt mit 8 Objekten und sechsfacher Wiederholung, nämlich:

- I. ursprünglicher Boden;
- II. 3 400 kg  $\text{CaO}$  pro ha zur Erreichung von  $\text{CaT} = 0$ ;
- III. 11 300 „ „ „ „ ;
- IV. 11 300 „ „ „ „ (in 1930 22 850 kg  $\text{CaCO}_3$  pro ha);

und daneben dieselben Objekte mit einer jährlichen Kalidüngung (I k bis IV k).

In August 1930 empfangen die Parzellen der Objekten IV und IV k 22 850 kg  $\text{CaCO}_3$  je ha. Tabelle 23 enthält die Ergebnisse der Bodenuntersuchung in den Jahren 1929—1932. Zur Untersuchung gelangten Mischproben der einzelnen Parzellen der Objekte ohne Kali.

Für T wird gemittelt 30,5 gefunden gegen 39,4 bei dem vorangehenden Versuchsfelde. Dieser Unterschied hängt mit der Verschiedenheit im Gehalt an „Ton-Humus“ beider Versuchsfelder zusammen (bzw. 15,93 und 21,35 ‰). Rechnet man 30,5 um auf einen Boden mit dem gleichen Gehalt an „Ton-Humus“ wie in Nieuw-Beerta, so bekommt man 40,9, einen Wert der nur wenig von dem dort gefundenen Wert, 39,4 abweicht.

Die Sättigung des ungekalkten Bodens beträgt 54—57 % und ist also bedeutend niedriger als die des Bodens auf dem Versuchsfelde in Nieuw-Beerta (77 %). Der Einfluss der Kalkung auf die Sättigung V ist aus der Tabelle ersichtlich. Die Aufmerksamkeit sei darauf gelenkt, dass trotz der Anwesenheit von 1,41 %  $\text{CaCO}_3$  die Sättigung in 1931 bei Objekt IV nur 96 % betrug.

Aus Tabelle 24 geht hervor, dass dieser Boden bei Uebermasz  $\text{CaCO}_3$  höchstens gemittelt 0,74 %  $\text{CaO}$  adsorptiv binden kann, oder umgerechnet auf „Ton-Humus“ 46,5 ‰, indem für den Boden des Versuchsfeldes in Nieuw-

Beerta 43 ‰ gefunden wurde; das Kalkbindendvermögen des Adsorptionskomplexes ist also bei beiden Böden ungefähr dasselbe. In Tabelle 25 findet man den Gehalt an andren Basen als CaO, in mE je 100 g Böden. Für die ungekalkten Parzellen (alle Objekte in 1929 und Objekt I in den Jahren 1930—1931) findet man gemittelt 4,8 mE oder 30 mE je 100 g „Ton-Humus“; ein gleicher Betrag wurde für den Boden in Nieuw-Beerta gefunden. Weil letztgenannter Boden einen Sättigungsgrad hat von 77 %, derjenige in Scheemda von nur 56 %, so ist der Boden in Scheemda relativ reicher an andren Basen. Deutlich ist dieses zu sehen, wenn man die anderen Basen ausdrückt in Prozenten von den Total-Basen (S); man findet dann für Nieuw-Beerta 23,6 %, für Scheemda 28,9 % und für den jungen Dollardboden im Reiderwolderpolder A 29,7 % (Tabelle 21). Ob diese Zahlen darauf hindeuten, dass im Auslaugungsprozesse, nach einer anfänglich stärkeren Auslaugung der andren Basen (Mg, Na, K), endlich ein Stadium eintritt worin die Auslaugung von CaO die Ueberhand bekommt, bedarf näherer Untersuchung einer grösseren Anzahl Böden von verschiedenem Alter.

Die hier vorgeschlagene  $\text{CaCO}_3$ -Methode eignet sich nicht nur für Tonböden, sie kann auch bei Sand- und Moorböden Anwendung finden. Zwar hat das Gleichgewicht, welches sich beim Ueberschuss von  $\text{CaCO}_3$  einstellt, bei den letztgenannten Böden nicht die naturgemässe Bedeutung wie bei den Meeres- und Flusstonböden, doch auch da ist es von groszer Bedeutung, dass man den Sättigungszustand des Bodens vergleicht mit dem Zustande des Gleichgewichtes, das sich einstellt beim Ueberschuss des Reaktionsmittels ( $\text{CaCO}_3$ ) in den festen Phase, sodass dieses Gleichgewicht unabhängig ist von dem Verhältnisse worin Boden und Reagenz zusammen gebracht werden.

Welche Bedeutung die V-Werte für Boden und Gewächse besitzen ist eine zweite Frage, die aber nicht im Laboratorium beantwortet werden kann. Nur zuverlässige Versuchsfelder und zahlreiche Bodenuntersuchungen in Kombination mit Wahrnehmungen auf freien Felde sind imstande diese Frage zu lösen. Dass die Bedeutung bestimmter V-Werte nicht für alle Bodentypen dieselbe sein wird, darf man schon jetzt als feststehend betrachten.



## INHOUD.

	Blz.
Bezwaren tegen de kalktoestandsbepaling volgens de methode HUTCHINSON .....	695
Principe der methode ter bepaling van den verzadigingstoestand V. .	697
De bepaling van T—S .....	700
De bepaling van S .....	705
De nauwkeurigheid der V-bepaling .....	711
Enkele ervaringen, welke tot nu toe bij de toepassing der methode ter bepaling van V werden opgedaan. Daling der T-waarde bij het ouder worden van kleigronden; onderzoek naar mogelijke analysefouten, welke dit verschijnsel zouden kunnen veroorzaken. Moeilijkheden bij de bepaling der in den grond aanwezige carbonaten .....	712
Zijn de $\text{CaCO}_3$ -resten in onverzadigde kleigronden onwerkzaam? .....	731
Toepassing der $\text{CaCO}_3$ -methode bij het onderzoek van den grond van enkele bekalkingsproefvelden .....	732
a. Het bekalkingsproefveld op perceel 11 der Proefboerderij te Nieuw Beerta .....	732
b. Het kali-kalkproefveld op perceel 11 der Proefboerderij te Nieuw Beerta .....	741
c. Het bekalkings- (tevens kali-) proefveld bij A. BROUWER te Scheemda .....	742
<i>Bijlage.</i> Gegevens omtrent de snelheid waarmede het evenwicht tusschen grond en $\text{CaCO}_3$ zich instelt. ....	748
Invloed van de temperatuur op het evenwicht tusschen grond en $\text{CaCO}_3$ . .	753
Enkele uitkomsten van potproeven met $\text{CaCO}_3$ en met $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ter vaststelling van den natuurlijke verzadigingstoestand .....	756
Samenvatting in de Deutsche Taal. <i>Zusammenfassung: Die Bestimmung des Kalkzustandes oder Sättigungsgrades toniger Böden</i> .....	759